

N° d'Ordre: 26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

En vue de l'obtention du titre de Docteur ès-sciences de l'Université de Caen

PAR

Jean BALVAY

Ingénieur-Chimiste. — Licencié ès-sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Huiles pour Transformateurs

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Avril 1931 devant la Commission d'Examen

MM. CHAUVENET, *Président.*

DUBOIS,

QUELET,

} *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE MARCEL VIGNÉ

13, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 13

1931

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES HUILES POUR TRANSFORMATEURS**

*La Faculté n'entend donner aucune appro-
bation ni improbation aux opinions émises dans
les thèses; ces opinions doivent être consi-
dérées comme propres à leurs auteurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

En vue de l'obtention du titre de Docteur ès-sciences de l'Université de Caen

PAR

Jean BALVAY

Ingénieur-Chimiste. — Licencié ès-sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Huiles pour Transformateurs

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Avril 1931 devant la Commission d'Examen

MM. CHAUVENET, *Président.*

DUBOIS, } *Examineurs.*
QUELET, }

PARIS

LIBRAIRIE MARCEL VIGNÉ

13, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 13

1931

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. BLANC.

Assesseur : M. BIGOT, correspondant de l'Académie des Sciences.

Professeurs honoraires : M. LOUISE.

M. MAURAIN, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

M. BIGOT, professeur (Géologie et Paleontologie).

M. ZORETTI, professeur (Mécanique).

M. BLANC, professeur (Physique et Minéralogie).

M. MERCIER, professeur (Zoologie et Physiologie animale).

M. N...

M. CHAUVENET, professeur (Chimie).

M. JANET, professeur (Calcul différentiel et intégral).

M. AUDIGÉ, professeur (Zoologie).

M. le Docteur BOUYGUES, professeur (Botanique).

M. DUBOIS, maître de conférences (Physique).

M. QUELET, maître de conférences (Chimie).

M. ADDE, Secrétaire.



A MES CHERS PARENTS

A MONSIEUR CHAUVENET

Le présent travail qui a pour but d'apporter notre contribution à l'étude des phénomènes d'oxydation des huiles pour transformateurs a été effectué à l'Institut de Chimie de Caen. Commencé en 1926, il n'a pu être terminé que maintenant les essais particulièrement longs et répétés plusieurs fois n'ayant pas permis une exécution hâtive des recherches entreprises.

Nous tenons ici à remercier publiquement les personnes qui ont bien voulu nous aider dans notre tâche :

Monsieur CHAUVENET qui nous a aidé par ses conseils toujours très écoutés nous indiquant d'un simple mot une nouvelle voie fructueuse et des directives nous ramenant dans le bon chemin. Que notre distingué Directeur d'Institut qui a mis si gracieusement un laboratoire et ses appareils personnels à notre disposition daigne trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur OBERHAUSER, Directeur des Usines Schneider qui nous a permis un long stage dans ses Laboratoires de Champagne-sur-Seine et qui outre un grand nombre de qualités d'huiles nous a fourni des résultats précieux d'expériences effectuées depuis de longues années.

Monsieur HUGEL qui nous a indiqué les essais les plus propres à amener des résultats intéressants a bien voulu, malgré la fatigue d'un laborieux professorat et ses travaux per-

sonnels nous aider à séparer les recherches fructueuses des choses sans intérêt.

Monsieur WOOG qui nous a facilité nos recherches bibliographiques grâce à sa compétence et à sa bibliothèque bien fournie.

Monsieur DUBOIS qui a mis son talent de verrier à notre disposition réalisant pour nos essais des appareils délicats n'existant pas dans le commerce et celà au nom seul de la Science.

Messieurs MAYER, LAGET, BAZIN qui nous ont toujours apporté leurs encouragements et leurs conseils.

A tous ceux qui nous ont permis de poursuivre notre tâche et réconforté lorsque nous faiblissions en voyant la voie de nos recherches s'élargir de plus en plus, nous présentons nos remerciements émus.

Contribution à l'étude des Huiles minérales pour Transformateurs

Introduction

Les transformateurs statiques du fait de la résistance des conducteurs, de l'hystérésis et des courants parasites qui prennent naissance dans le noyau s'échauffent en service.

La puissance que peuvent développer ces transformateurs, la conservation de leurs isolants, dépendent entre autres facteurs de la température des conducteurs. On a donc cherché à refroidir le plus possible ces appareils lors de leur fonctionnement et actuellement le mode de refroidissement ayant donné les meilleurs résultats consiste à immerger le corps même du transformateur dans un bac rempli d'huile minérale.

L'échange de température entre les pièces métalliques du transformateur et les parois de la cuve s'effectue facilement grâce au mouvement de convection de l'huile, de plus la sécurité contre les claquages se trouve augmentée non seulement du fait que l'huile minérale a une valeur diélectrique élevée

qui s'ajoute à celle des isolants, mais encore parce qu'elle s'oppose à la fixation directe de l'humidité de l'air sur les matériaux isolants des transformateurs.

En pratique, on admet que la température de régime d'un transformateur est voisine de $70-80^{\circ}\text{C}$; dans ces conditions, toute huile en service voit ses propriétés varier plus ou moins suivant sa qualité.

Après un temps suffisant de chauffage dans le transformateur, on constate :

- 1° Que l'huile a changé de couleur ;
- 2° Que sa viscosité a augmenté ;
- 3° Que la température d'inflammabilité des vapeurs d'huile a augmenté ;
- 4° Que l'acidité a augmenté ;
- 5° Qu'il s'est formé une boue appelée « dépôt ».

L'étude de ces divers phénomènes et du « dépôt » en particulier constituait un programme excessivement vaste.. Les acides, asphaltes solubles, etc.. ne nous intéressaient pas directement. Nous avons essayé d'en élucider certains points : l'altération subie par le coton immergé dans l'huile et le mécanisme de l'oxydation. Nous exposons ci-après les résultats des diverses recherches que nous avons entreprises dans ce but.

Huiles essayées

Les huiles qui ont servi de point de départ à nos recherches sont des huiles minérales d'origine russe ou américaine et de qualité dite « huiles pour transformateur ».

Parmi les huiles russes nos essais ont porté sur les qualités P_1 — P_2 — P_3 ; parmi les huiles américaines sur les qualités A B C D E F G H I J K L. Dans chaque catégorie nous avons choisi des variétés différentes depuis des huiles insuffisamment raffinées comme les huiles C D E F jusqu'à des huiles supérieures contenant presque exclusivement des carbures alliphatiques comme les huiles A B et F.

Nous avons parallèlement étudié des huiles pures de vaseline et de paraffine ainsi que des huiles contenant une certaine proportion d'huile de résine comme l'huile I, et même du pétrole. Il est à regretter, que par suite des secrets de fabrication jalousement gardés, on ne puisse jamais savoir en face de quelle huile on se trouve et le mode de raffinage employé.

ESSAIS PHYSIQUES

Densité

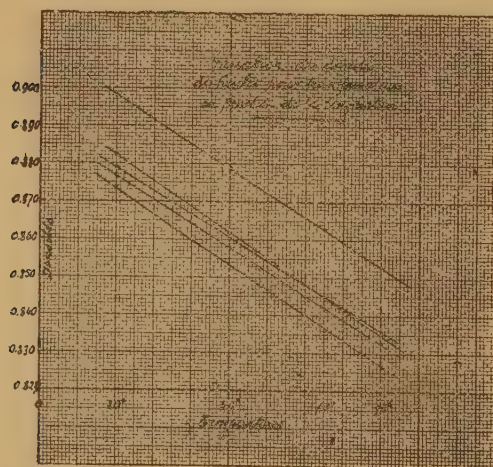
La détermination de la densité a été effectuée par la méthode du picnomètre qui permet une détermination précise à une température quelconque. Les appareils que nous avons utilisés étaient des picnomètres à thermomètre soudé au bou-

chon avec tubulure latérale pourvue d'une ampoule rodée.

Le remplissage des transformateurs devant tenir compte de la dilatation de l'huile sous l'effet de la température, nous avons relevé pour quatre types d'huile les densités à 20 — 50 — 75 et 90°. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Huile	Densités			
	à 20°	à 50°	à 75°	à 90°
1	0,882	0,862	0,845	0,835
B	0,879	0,861	0,845	0,836
D	0,877	0,858	0,842	0,833
2	0,874	0,853	0,836	0,827
C	0,898	0,879	0,863	0,853

Les courbes ci-joint établies d'après ces résultats (fig. 1)



montrent que la variation des poids spécifiques en fonction de la température, du moins dans les limites de température admises dans les transformateurs suit une droite et que le coefficient de variation est de $\pm 0,00065$ par degré. Ce coefficient varie d'ailleurs légèrement suivant l'origine de l'huile, la présence de cyclopentanes en particulier devrait le faire baisser.

Viscosité

La comparaison des viscosités des huiles étant généralement effectuée avec l'appareil Engler, nous avons exprimé la viscosité de nos huiles d'essai en degrés Engler de façon à permettre leur classement.

Toutefois, nous avons remarqué qu'au-dessus de 50° les résultats obtenus étaient confus. Nous avons donc été amenés à employer un viscosimètre donnant une viscosité plus certaine et nous avons choisi l'Ostwald qui donne la viscosité absolue. Les essais effectués sur divers types d'huile nous ont donné des viscosités absolues oscillant de :

0,270 à 0,405 pour une température de 20°

0,080 à 0,105 pour une température de 50°

0,029 à 0,035 pour une température de 80°

A la température de 90° toutes ces huiles tendent vers une viscosité de même valeur voisine de 0,026.

Inflammabilité des vapeurs

Pour l'établissement de nos constantes d'huiles, nous avons déterminé la température d'inflammation des vapeurs avec l'appareil Luchaire suffisamment précis et adopté presque partout.

On pouvait se demander s'il n'existait pas de rapport entre la densité, la viscosité et la température d'inflammabilité des vapeurs. Nous avons effectué à cet effet un certain nombre de mesures dont les résultats sont donnés ci-après :

Densité à 15°	Degré Engler à 20°	Température d'inflammation des vapeurs
0,906	3,6	140°
0,906	4,7	157°
0,903	6,4	154°
0,895	5,0	160°
0,892	6,0	177°
0,889	4,6	200°
0,888	4,3	148°
0,887	4,7	178°
0,887	5,0	181°
0,886	3,5	176°
0,886	4,6	169°
0,886	5,0	177°
0,885	4,4	168°
0,885	4,6	162°
0,884	4,3	150°

Densité à 15°	Degré Engler à 20°	Température d'inflammation des vapeurs
0,884	5,0	200°
0,884	6,3	189°
0,883	5,7	177°
0,882	4,5	151°
0,882	4,5	162°
0,882	5,1	186°
0,881	4,6	159°
0,880	4,9	174°
0,875	4,8	151°
0,875	5,5	160°
0,874	4,7	161°
0,868	4,6	200°
0,865	4,0	176°

L'examen de ce tableau montre qu'il n'y a pas de relation entre la densité, la viscosité et la température d'inflammation des vapeurs.

Volatilité

La perte de poids par évaporation est définie généralement dans les cahiers des charges par une température et un temps.

Comme les carbures qui constituent les huiles sont des carbures à points d'ébullition échelonnés, que d'autre part les compositions se modifient en cours de chauffage, la mesure de la perte de poids par évaporation est purement conventionnelle. Outre la température et le temps, les résultats dépendent d'un troisième facteur qui est le mode opératoire.

Après de nombreux essais effectués avec ou sans addition de ponce et des récipients de formes variées, nous estimons que pour obtenir des résultats comparables, pour les reproduire avec exactitude, il est nécessaire :

1° D'opérer dans une étuve dont tous les points à l'intérieur sont à la même température ;

2° D'employer de préférence des récipients cylindriques à fond plat, genre cristallisoirs en verre de Bohême, ayant rigoureusement les mêmes dimensions intérieures.

3° De peser une quantité d'huile telle que tenant compte de la densité, les volumes des diverses huiles essayées soient semblables et par conséquent occupent une hauteur identique.

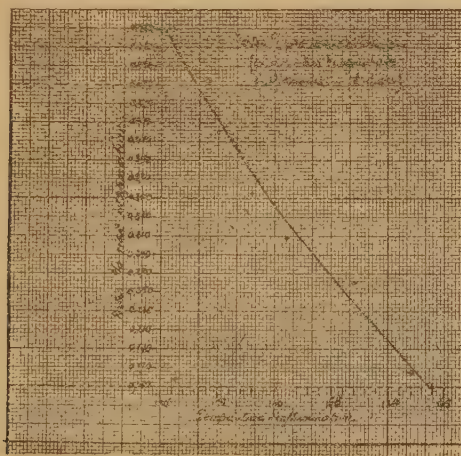
Dans ces conditions, comme le pourcentage d'évaporation est fonction des surfaces en contact avec l'air, et de la hauteur restante libre dans le récipient au-dessus de l'huile, on obtiendra des résultats comparables et pouvant être retrouvés exactement en prenant en plus, la précaution de laisser un intervalle égal à un diamètre de cristallisoir entre tous les échantillons essayés simultanément. A titre d'indication, nous avons opéré en fin de compte avec des cristallisoirs ayant comme dimensions intérieures 68 mm. de diamètre, 40 mm. de hauteur. La hauteur d'huile était de 10 mm. L'essai était effectué à 100°, durée cinq heures.

Il était intéressant de voir s'il n'y avait pas de rapport entre la perte par évaporation dans les conditions définies ci-

avant et les températures d'inflammation des vapeurs d'huile (Essai Luchaire). Les essais effectués sur neuf types d'huile nous ont donné les résultats ci-après :

Température d'inflammation	Perte % par évaporation
151°	0,530
154°	0,474
155°	0,420
158°	0,355
160°	0,343
161°	0,309
167°	0,260
172°	0,163
174	0,150

Ces résultats mis sous forme de graphique (fig. 2) montrent qu'il y a une relation étroite entre la température d'in-



flammation et la perte par évaporation et que pratiquement la mesure de la température d'inflammation est suffisante. Cependant, il est à remarquer que théoriquement la perte par évaporation correspondrait plutôt à la température de distillation de la portion d'huile étudiée, qu'au point d'inflammabilité des vapeurs. Les hydrocarbures qui sont condensés à des températures variant de plus de 100° accusent parfois des P. I. voisins, la solution est donc très compliquée et varie avec chaque carbure.

Température de décongélation

La connaissance de la température de décongélation des huiles est intéressante pour le cas de transformateurs placés à l'extérieur et dépourvus de système de réchauffage. Le mode de détermination n'est généralement pas indiqué dans les Cahiers des Charges, ou manque de précision. Pour nos déterminations et après essais suivant diverses méthodes et avec divers appareils, nous avons fait usage de la méthode simple et suffisamment précise proposée par M. le Professeur Weiss de l'Ecole Supérieure des Pétroles à Strasbourg. Nous la reproduisons ci-après :

On étire un tube de verre (6 à 8 m/m) de manière que la partie capillaire du tube étiré ait un diamètre de 0,5 à 1 mm. On ferme le capillaire à la flamme et on introduit un

peu de l'huile à essayer. Le capillaire ainsi rempli est fixé à l'aide d'une bague en caoutchouc à un thermomètre qu'on place dans un tube à essai d'un diamètre de 26 m/m contenant 25 à 30 c^{m3} d'alcool, puis on refroidit l'alcool à une température suffisante pour que l'huile soit congelée. Une fois l'huile congelée, on coupe rapidement la pointe du capillaire et on fixe le thermomètre dans le tube contenant l'alcool refroidi à une hauteur telle que la différence de niveau égale 10 à 15 mm. On observe la température à laquelle l'alcool commence à monter dans le capillaire, cette température correspond à la température de décongélation de l'huile.

Essai au coton

La Maison Brown Boveri et C^{ie} a proposé autrefois (1) comme méthode de comparaison de la valeur industrielle des huiles pour transformateurs de mesurer la perte de résistance d'un fil de coton maintenu pendant un temps déterminé dans de l'huile chauffée. M. Stäger parle d'une diminution de résistance allant jusqu'à 45 % après 300 heures de chauffage, le coton ayant été immergé dans de l'huile neuve avant la mise en chauffage. Il attribue cette fragilité à l'attaque du coton par l'acide engendré d'une part et d'autre part par la formation de peracides décomposables en acide et oxygène actif se fixant sur le coton pour donner des oxycelluloses.

(1) Spécification technique à exiger des fournisseurs d'huile pour transformateurs et interrupteurs par TOBLER, 16-25 Juin 1925.

La diminution de résistance des celluloses dans l'huile minérale chaude intéressant les constructeurs de transformateurs et les hypothèses formulées par M. Siäger étant intéressantes, nous avons procédé à plusieurs séries d'essais dans le but de les vérifier.

1^{re} série d'essais

Pour avoir de suite une appréciation sur l'altérabilité du coton, nous avons découpé vingt tronçons de même longueur dans un peloton de ficelle de coton de 1 m/m de diamètre et exposé simultanément ces tronçons à une température de 125°C dans les diverses conditions ci-après :

- 1° Dans l'air ambiant ;
- 2° Dans de l'huile neuve de bonne qualité ;
- 3° Dans de l'huile très acide ayant supporté 1.600 heures de chauffage à 125° et débarrassée du dépôt par filtration ;
- 4° Dans une atmosphère d'acide carbonique (tube scellé) ;
- 5° Dans une atmosphère d'azote (tube scellé).

Après épreuve, les cotons immergés dans l'huile ont été dégraissés à la ligroïne et séchés à l'air.

Les tronçons provenant de toutes ces épreuves ont été réunis exposés quarante-huit heures à l'air ambiant pour reprise uniforme d'humidité et essayés le même jour au dynamomètre.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Charge de rupture moyenne exprimée en kilogramme
ficelle coton après chauffage à 125° pendant

	0 h.	24 h.	48 h.	72 h.	108 h.
nature (non chauffée)	7,400	»	»	»	»
chauffée dans l'air	»	5,200	4,200	3,400	2,400
chauffée dans huile neuve :	»	5,100	4,800	4,600	»
chauffée dans huile acide ..	»	6,600	6,200	6,000	»
chauffée dans CO ²	»	5,500	4,700	3,600	»
chauffée dans A Z	»	6,200	6,000	5,800	5,000

Ces résultats n'étant pas suffisamment nets et les charges de rupture obtenues pour un même échantillon présentant des écarts assez importants de l'ordre de 12 %, nous avons repris cet essai en employant cette fois de la tresse Jaconas.

2° série d'essais

Des tronçons d'un même rouleau de tresse coton (Jaconas de 20 mm. de largeur) ont été chauffés 150 heures à 125° dans les conditions ci-après :

- 1 échantillon disposé dans un verre (chauffage à l'air) ;
- 1 échantillon disposé dans une bombe remplie d'azote sans pression ;
- 1 échantillon disposé dans un verre rempli d'huile neuve ;
- 1 échantillon disposé dans un verre rempli d'huile chauffée 2.000 heures à 125° et filtrée.

On a pris les mêmes précautions pour le dégraissage et l'exposition à l'air que dans l'essai précédent.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Résistance à la traction exprimée en kilos					
Tresse type	15,8	16,6	17,3	17,0	moy.	16,7
chauffée à l'air	14,4	13,8	15,0	15,2	»	14,6
chauffée sous azote	13,4	13,4	15,4	13,8	»	14,0
chauffée dans l'huile neuve :	10,0	7,0	9,2	10,2	»	9,1
chauffée dans l'huile oxydée :	16,8	15,8	16,2	18,0	»	16,1

Ces résultats inattendus montrent que le coton est altéré profondément par le chauffage dans de l'huile neuve et qu'il ne l'est pas ou peu dans une huile très vieillie.

L'action seule de la chaleur pas plus que l'acidité de l'huile ne peuvent être retenues puisqu'avec l'huile vieillie, il n'y a pratiquement pas d'altération.

D'autre part, nous n'avons pas trouvé trace ni d'oxycellulose ni de carboxycellulose, il n'y a donc pas eu de fixation d'oxygène ni de CO^2 .

Toutes les hypothèses de M. Stäger sur les causes de l'altération du coton dans les huiles pour transformateur ne se trouvent donc pas vérifiées.

3^e série d'essais

On a mis simultanément en chauffage à 125° quatre flacons contenant chacun un volume identique d'une même huile neuve.

Deux grammes de coton hydrophile et deux mètres de ficelle de coton ont été immergés.

En même temps que l'huile dans le flacon N° 1.

Après 24 heures de chauffage de l'huile dans le flacon N° 2.

Après 48 heures de chauffage de l'huile dans le flacon N° 3.

Après 72 heures de chauffage de l'huile dans le flacon N° 4.

Trente-six heures après chaque entrée de coton, le flacon intéressé a été retiré, la cellulose déshuilée à la ligroïne, puis débarassée du dépôt par épuisement au chloroforme dans un Soxlet. Après séchage, le coton hydrophile a été analysé et les ficelles après vingt-quatre heures d'exposition à l'air ont été essayées au dynamomètre. Les résultats ont été les suivants :

	Flacons			
	1	2	3	4
Temps de chauffage des huiles (125°)				
avant introduction des celluloses :	0 h.	24 h.	48 h.	72 h.
Durée de séjour des cotons dans l'huile	96 h.	96 h.	96 h.	96 h.
Durée totale de chauffage des huiles avant sortie des cotons	96 h.	120 h.	144 h.	168 h.
Résistance des ficelles de coton après chauffage dans les huiles ci-après traitées simultanément :				
huile de vaseline	4 ^k 000	2 ^k 000	2 ^k 500	2 ^k 800
huile I				
huile D	3 ^k 000	1 ^k 140	1 ^k 200	1 ^k 800

Il semble qu'il y a une action retardatrice de la réaction par suite du temps de chauffage préliminaire entre 1 et 2.

La ficelle de coton avant essai donnait $R = 6$ kil. 600.

Les cotons hydrophiles des flacons 2, 3, 4, huile D ont donné à l'analyse :

	Coton	Coton traité (huile D)		
	nature			
	desséché	flacon	flacon	flacon
		2	3	4
Oxygène (par différence) :	51,56 %	47,70 %	50,65 %	50,63 %
Carbone	42,25 %	45,78 %	43,08 %	42,95 %
Hydrogène	6,19 %	6,52 %	6,27 %	6,42 %

On remarque que moins l'huile est vieillie avant introduction du coton plus la résistance de ce dernier est altérée, plus le carbone augmente et plus l'oxygène diminue. Cette analyse confirme l'absence d'oxycellulose et de carboxycellulose puisque dans les deux cas le % d'oxygène devrait augmenter par rapport au % d'hydrogène.

Si nous effectuons l'indice de saponification sur du coton hydrophile neuf et sur le même chauffé à 125° avec de l'huile neuve renouvelée toutes les quarante-huit heures, on trouve après 150 heures de chauffage :

I S sur coton neuf 0,0

I S sur coton traité 66,6

D'autre part, le coton traité, épuisé par l'acétate d'amyle donne par évaporation de ce dernier une substance

combustible que nous n'avons pu identifier vu la faible quantité obtenue, mais qui présente tout l'aspect d'un éther cellulosique.

Des résultats exposés ci-avant on tire les conclusions suivantes :

1° L'acidité de l'huile ne semble pas être la cause déterminante de l'altération du coton ;

2° Un léger chauffage a une action accélératrice sur la fragilité de la fibre de coton.

3° Il se forme un éther cellulosique, ce qui explique la fragilité du coton et l'accroissement du pour cent de carbone trouvé à l'analyse du coton hydrophile.

4° L'acide qui se fixe sur le coton semble être fugitif et temporaire et se voit remplacé par des acides asphaltiques formés, sans action sur le coton.

5° Le coton chauffé, étant immergé dans de l'huile neuve, semble céder de son oxygène à l'huile et fixer l'acide formé parallèlement. Cette réaction aurait lieu afin que l'huile soit plus rapidement en état de fixer l'oxygène de l'air.

Si cette huile a fixé assez d'oxygène pour que cet état soit franchi le coton ne s'altère pas.

Il était intéressant d'étudier l'altération du coton immergé dans une huile chauffée sous azote. Pour cela, nous avons effectué les essais suivants :

Dans deux matras A et B contenant l'huile et la ficelle de coton on fait barbotter pendant six heures de l'azote sec

et pur. De temps à autre un vide très poussé dans les tubes élimine les gaz occlus. On scelle et on chauffe 96 et 106 heures à 125°.

Une fois refroidi, on casse les tubes et après lavages et séchage à l'air on essaye les ficelles au dynamomètre. Voici les chiffres obtenus :

<i>Ficelle type</i>	<i>Tube A (96 heures)</i>	<i>Tube B (106 heures)</i>
6,6	4,6	4,0
7	4,2	3,0
6,4	5,4	4,0
6,4	4,6	3,9
6,4	5,0	3,9
6,9	5,4	4,0
6,6	5,0	4,0
6,6	4,6	4,0
6,6	5,4	5,8
6,0	5,0	4,0
moyenne	moyenne	moyenne
6,5	4,9	3,8

Les huiles des tubes A et B ne sont nullement colorées, le coton est par contre un peu jauni.

L'huile du tube A est mise en chauffage parallèlement avec de l'huile type qui n'a pas été chauffée. Après quarante-huit heures à 125°, on constate que l'huile ayant servi à l'es-

sai du coton est au moins trois fois plus colorée que l'huile nature quoique avant chauffage les teintes soient les mêmes.

Il semble qu'il y a avant l'apparition du dépôt, un temps d'inertie pendant lequel l'huile fixe de l'oxygène pour se mettre en état de former le dépôt par oxydation.

Dans les essais précédents, l'emplacement de la ficelle coton dans l'huile était un peu quelconque, on pouvait se demander si l'altération du coton n'était pas variable suivant la position occupée dans l'huile et si les traces d'alcalis ou d'acide existant dans l'huile ne pouvaient pas jouer le rôle de catalyseurs de la réaction. Deux essais ont donc été effectués pour vérifier ces hypothèses.

1^{er} Essai

Une huile très légèrement alcaline a été lavée à fond jusqu'à neutralité parfaite. Dans deux verres identiques, on a versé des volumes égaux d'huile nature et d'huile lavée séchées, puis l'on a immergé dans chaque verre trois mètres de ficelle coton. Les deux verres ont été chauffés simultanément pendant 96 heures à 125°. Après traitement des ficelles comme exposé précédemment, on a procédé à l'essai au dynamomètre. Les résultats obtenus $R = 2 \text{ kil. } 800$ avec les deux types d'huile permettent d'affirmer que des traces d'alcalis ne sont pas catalyseurs de la réaction.

2° Essai

On a mis simultanément en chauffage à 125°, cinq verres identiques en pyrex contenant une hauteur égale (70 m/m) d'une même huile. Le verre N° 1 avait été garni comme suit en allant de bas en haut.

- Une couche de coton de verre de 5 m/m ;
- 3 mètres de ficelle de coton roulée en cercle ;
- Une couche de 50 m/m de coton de verre non tassé ;
- 3 mètres de ficelle de coton roulée ;
- Une couche de 5 m/m de coton de verre.

De 24 en 24 heures, les verres 2, puis 3, 4, 5 ont été retirés successivement et garnis de la même façon. Après 96 heures de chauffage de chaque cellulose, le verre correspondant a été retiré de l'étuve. Au sortir de cet essai, les huiles n'étaient pas colorées comme on pouvait s'y attendre et *aucun dépôt* ne s'était formé.

Les ficelles traitées pour l'essai au dynamomètre ont donné les résultats ci-après :

	Verres				
	1	2	3	4	5
Temps de chauffage à 125° des huiles avant introduction des celluloses ..	0 h.	24 h.	48 h.	72 h.	96 h.
Durée de séjour des cotons dans l'huile	96 h.	96 h.	96 h.	96 h.	96 h.
Durée totale de chauffage des huiles avant sortie des cotons	96 h.	120 h.	144 h.	168 h.	192 h.
Résistance des ficelles (moyenne de 5 essais).					
Emplacement haut	7 ^k ₁₂	7 ^k ₇	7 ^k ₀₈	7 ^k ₄₈	7 ^k ₄₀
Emplacement bas	7 ^k ₁₆	7 ^k ₀	6 ^k ₉₈	7 ^k ₃₂	8 ^k ₀₆

Résistance de la ficelle nature moyenne de dix essais :
6,30 — maximum 6,7 — minimum 6,0.

Ces résultats sont totalement différents de ceux obtenus précédemment et à première vue déconcertants.

La cause de ces anomalies est sûrement dûe au coton de verre qui a joué un rôle retardateur d'oxydation pour l'huile et un rôle renforçateur sur la résistance du coton.

Il est possible que la dernière couche de coton de verre ait nui à la fixation de l'oxygène de l'air sur l'huile, ce qui expliquerait seulement la résistance de cette dernière, mais il est plus probable qu'il faut voir là une intervention des alcalis du coton de verre. La présence de ces alcalis expliquerait les deux phénomènes.

Résistance diélectrique

Les bonnes huiles pour transformateurs bien filtrées et bien séchées résistent sans défaillance à une tension de 70.000 Volts appliquée suivant le mode opératoire prévu au Cahier des Charges USE, fascicule 136.

La diminution de la rigidité diélectrique de ces huiles provient surtout (impuretés accidentelles à part) du pourcentage d'eau qu'elles contiennent ainsi que le montrent nos résultats donnés ci-dessous et les travaux de M. Cogle (1).

(1) Influence des impuretés sur la résistance électrique des huiles isolantes (Conférence Internationale, 1929).

Huile B

°/°° d'eau par litre	0,100	tension de claquage	18.000 Volts
»	0,070	»	23.500 »
»	0,040	»	58.500 »
»	0,027	»	61.100 »
»	0,027	»	61.500 »
»	0,027	»	61.750 »

D'ailleurs dans les industries électriques ce fait est mis en application lorsque faute d'étuve de dimensions convenables l'on veut sécher le corps entier d'un transformateur.

Le mode opératoire consiste à disposer le transformateur dans sa cuve, à remplir cette dernière avec de l'huile chaude centrifugée et à chauffer cette dernière à 110° jusqu'à ce que sa tension de claquage redevienne satisfaisante.

L'on constate que l'huile d'entrée ayant un claquage supérieur à 65.000 V. s'empare rapidement de l'eau contenue dans les isolants du transformateur et descend jusqu'à des tensions de l'ordre de 25.000 à 30.000 V. Elle remonte ensuite lentement pour revenir à sa tension de claquage primitive lorsque l'eau des hobinages et celle qu'elle contient ont disparu.

Quand les huiles usagées en service arrivent au stade « dépôt », il se forme en même temps que ce dernier une quantité d'eau importante qui peut nuire à la rigidité. Nous avons eu l'occasion d'examiner l'huile d'un transformateur

fortement chargée en dépôt. Après filtration et séchage, cette huile très colorée (dix ans de service) ne claquait pas à 65.000 Volts. Mieux, cette même huile contenant 0,25 % de dépôt en suspension donnait après séchage une tension de claquage supérieure à 65.000 V.

Le dépôt lui-même, séché, mis en solution dans le chloroforme et étalé en couche mince sur une feuille métallique présente une tension de percement de même ordre que celle du bitume de judée comme le montrent les résultats suivants :

épaisseur de la couche de dépôt : 0,013 tension de percement 1500 V
exprimée en millimètre

»	0,012	»	1450 V
»	0,012	»	1400 V
»	0,012	»	1360 V

Ces essais montrent que le dépôt en suspension, au moins pour les pourcentages que nous signalons, ne modifie guère la rigidité diélectrique des huiles et que ces dernières même très usagées pourraient souvent être remises en service après filtration et séchage en les surveillant fréquemment.

ESSAIS CHIMIQUES

Dosage de l'eau

Les huiles minérales pour transformateur exposées à l'air absorbent rapidement un peu de l'humidité qu'il contient. Nous pensons que ce phénomène est dû à une condensation et que l'eau absorbée peut s'y trouver à deux états suivant la nature de l'huile, et la température.

- 1° De 0 à un pourcentage A à l'état de dissolution ;
- 2° Au-dessus du pourcentage A à l'état de suspension.

Les pourcentages supérieurs à A peuvent être appréciés avec suffisamment d'exactitude par les méthodes connues telles que :

- Dilution avec un solvant et centrifugation ;
- Traitement par le carbure de calcium et mesure du volume d'acétylène dégagé ;
- Distillation avec addition de toluène, xylène.

Le dosage du pourcentage A est plus délicat, il demande une méthode précise, nous avons à cet effet employé les méthodes suivantes :

1^{re} Méthode : Dans un ballon de 250 cc. à long col, placé dans une enceinte chauffée à 80°C on introduit 200 cc. d'huile. On fait barbotter dans cette huile un courant d'anhydride carbonique rigoureusement sec. Au sortir du ballon le gaz carbonique chargé de vapeur d'eau traverse un tube en U refroidi au-dessous de — 60° par un mélange de neige carbonique et d'acétone, ou par de l'air liquide. Sous l'effet du froid (la température d'au moins — 60° est nécessaire) la vapeur d'eau se sépare sous forme de buée se transformant en glace. On renouvelle le tube en U trois ou quatre fois jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'eau et que l'huile commence à être entraînée. En pratique, ce résultat est atteint après trente minutes environ avec un débit de vingt litres de gaz à l'heure. On repèse alors les tubes vidés de leur gaz carbonique.

2° Méthode : Au lieu de recevoir le gaz inerte chargé de vapeur d'eau dans un tube refroidi comme dans la méthode précédente, le gaz est reçu dans un tube en U contenant du carbure de calcium pulvérulent suivi d'une rampe de fioles absorbantes contenant du chlorure cuivreux ammoniacal. L'acétylène produit forme un acétylure cuivreux qui précipite. Ce précipité filtré, lavé est dissous dans l'acide nitrique et le cuivre dosé par électrolyse. Du poids obtenu on déduit l'eau entraînée par le courant gazeux. Pour cet essai, au lieu de gaz carbonique nous avons utilisé l'argon. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Pourcentages d'eau

	huile A	huile B	huile C
1 ^{re} méthode (par le froid) :	0,00910	0,01070	0,01040
2 ^e méthode (par l'acétylène)	0,00900	0,01065	0,01030

Les deux méthodes sont concordantes avec un léger excès pour la première, excès dû à des traces d'huile entraînée.

Pour différentes qualités d'huile, non séchée, les proportions trouvées ont oscillé entre 0,005 et 0,011 %. Le maximum trouvé a été de 0,020 correspondant à une huile louche.

Le dosage de l'eau n'a guère d'intérêt dans la pratique et il suffit de se rendre compte qualitativement si le pourcentage atteint une valeur critique. Une des méthodes ci-après données par ordre de sensibilité, fer rouge, sulfate de cuivre anhydre, iodure double de potassium et de plomb fixeront

généralement l'expérimentateur. A notre avis cependant, le moyen le plus sûr sera d'effectuer un essai diélectrique sur l'huile filtrée préalablement pour la débarrasser des matières nuisibles pouvant se trouver en suspension.

Dosage du soufre

Le soufre peut exister dans les huiles à l'état de combinaison organique et minérale. La présence de cette dernière est aisément décelable qualitativement en immergeant dans de l'huile à 80-100° pendant cinq à six heures une lame de cuivre décapée ou une lame d'argent. Un noircissement indique la présence de produits sulfurés minéraux.

Il faut noter ici qu'une huile sans soufre peut noircir le cuivre comme il a été observé par l'Ecole Nationale Supérieure des Pétroles sur une huile soumise à leur examen.

Le soufre organique est plus difficilement décelable. Pour le dosage du soufre total on a préconisé la combustion par mèche, l'oxydation en milieux salins oxydants, l'essai à la bombe. Chacune de ces méthodes a ses inconvénients. Pour nos essais, nous avons opéré de la façon suivante : On emploie un ballon en pyrex d'une capacité de huit litres pourvu de trois tubulures courtes. Les tubulures latérales servent : l'une à l'arrivée d'oxygène, l'autre à la sortie de l'oxygène en excès et des gaz comburés. Dans la tubulure principale, est fixée une burette à robinet graduée en 1/20 cc. dont le bec rôdé reçoit une aiguille de Pravaz en platine. Au-dessous

de cette aiguille qui pénètre assez profondément dans l'intérieur du ballon se trouve une capsule en aluminite dans le fond de laquelle est disposée une spirale de platine reliée à une source électrique suffisante pour la porter à 900° environ. Cette capsule est supportée par un fil de nickel solidaire du bouchon. On brûle une quantité connue d'huile, 10 cc. par exemple en faisant tomber goutte à goutte l'huile sur la spirale incandescente. Les premières gouttes brûlent en produisant un éclair. Après quelques gouttes, l'ajutage chaud de l'aiguille volatilise l'huile et la vapeur s'enflamme directement à la sortie de l'aiguille en formant chalumeau. Après brûlage de la quantité d'huile choisie on ferme le robinet et le dard s'éteint. Le courant gazeux d'oxygène est maintenu quelque temps pour balayer les gaz de combustion restés dans le ballon. Les gaz échappés durant la combustion et le balayage sont reçus dans un tube à boules contenant de l'hypobromite de soude destiné à retenir SO^3 et oxyder SO^2 . Le ballon est rincé à l'eau distillée qui est ajoutée à la solution d'hypobromite. L'acide sulfurique est alors précipité par le chlorure de baryum suivant la méthode habituelle. Les résultats obtenus ont été les suivants :

huile P_1 Soufre total pour cent en volume 0,810 en poids 0,937
huile P_2 Soufre total pour cent en volume 0,320 en poids 0,363
(l'huile P_1 noircissait le cuivre en opérant suivant la méthode exposée. Pour vérifier la valeur de cette méthode, nous avons additionné de soufre à la dose de 10 mmg. au cc. une huile

pure déjà sulfurée. Cette huile de densité 0,886 à 22°C, contenait 0,108 % de S déterminé par la méthode au tube scellé. Son dosage par brûlage de 8 cc. 2, température ambiante 22° C a donné 0,058 de SO⁴ Ba, soit 0,00796 de S pour 7.265 d'huile brûlée, l'huile contient donc d'après cette méthode de dosage 0,109 % de S.

Une fois, cette huile additionnée de 10 mmg de S. par cc. on en a brûlé des quantités diverses pour pouvoir comparer la quantité de S théorique avec la quantité trouvée.

Quantité d'huile brûlée	Soufre additif	Soufre de l'huile type	Soufre calculé	Ba So 4	Soufre trouvé
11 ^{cc} ,2	0.112	0.0107	0.1228	0.8965	0.123
5 ^{cc} ,5	0.075	0.0063	0.0713	0.525	0.0719
14 ^{cc}	0.175	0.0141	0.1546	1.130	0.1551

L'exactitude, comme on le voit est satisfaisante entre la théorie et la pratique.

Nous devons signaler qu'on éprouve quelques difficultés avec certaines huiles décolorées par des terres absorbantes dont des traces trop importantes peuvent rester en suspension dans l'huile. Ces résidus incombustibles déposent sur la pointe de l'aiguille pendant la combustion, ils forment un cône de silice incandescent qui fait dévier le dard, produit des interruptions dans la combustion et peut même obstruer complètement le canal de l'aiguille.

Quelle est l'influence du soufre sur la stabilité des huiles ?

D'après M. Schlaepfer (1) la présence de composés organiques sulfurés non oxydés serait favorable à la stabilité des huiles, car s'oxydant en premier, ils retarderaient d'autant l'oxydation des carbures altérables.

Pour notre part, nous signalerons notre huile P_1 ; cette huile qui noircissait le cuivre et accusait 0,937 % de soufre total a présenté une résistance remarquable à l'oxydation. L'essai de dépôt effectué suivant la méthode USE a donné :
après 125 heures de chauffage à 150° : trace de dépôt
après 300 heures de chauffage à 150° : 0,134 %.

Dosage de l'acidité organique

Les huiles généralement neutres lors de la sortie des raffineries, augmentent en acidité organique avec leur temps de service.

Toutes les méthodes volumétriques employées pour ce dosage sont bien connues, toutefois pour être complet, nous donnons ci-après la méthode que nous avons employée et qui est détaillée dans le rapport de Décembre 1928 de MM. Weiss et Salomon à la Commission des Huiles USE. Nous reproduisons intégralement cette méthode.

Dans un Erlenmayer de 400 à 500 cm³, on verse 200

(1) *Bulletin de la Mailleraye*, Juillet à Septembre 1929.

cm³ d'un mélange alcool-éther (1 : 3) ou alcool-benzène (1 : 2) additionné de quelques gouttes d'une solution de phénol-phtaléine et neutralisé au préalable par l'addition, goutte par goutte de potasse alcoolique décimale jusqu'à coloration rose du liquide persistant une à deux minutes. On y ajoute un poids déterminé de l'huile à examiner (pesée par différence au trébuchet). Pour les huiles neuves, peu acides et claires, on emploiera 10 à 20 gr. Pour les huiles très acides, un poids moindre. De même, pour les huiles foncées, il faut prendre un poids d'huile tel que la dissolution obtenue reste jaune ; si la couleur est plus foncée, le virage est plus difficile à déterminer.

L'huile dissoute dans le mélange alcool-éther est titrée avec la solution alcoolique de potasse jusqu'à coloration rose persistant une-deux minutes. L'acidité organique de l'huile est exprimée en % d'acide oléique. Il est recommandé pour les huiles foncées d'employer comme indicateur coloré le bleu alcalin dont le changement de teinte est plus perceptible.

On trouvera plus loin au chapitre « B le dépôt et les phénomènes qui l'accompagnent » un tableau donnant l'accroissement de l'acidité d'une huile au cours d'un chauffage à 125° poursuivi durant 1.500 heures en présence d'air et de cuivre catalyseur.

Obtention et dosage du « Dépôt »

Toutes les huiles minérales en service dans les transformateurs s'altèrent et déposent avec le temps.

On considère avec raison cette formation de dépôt comme nuisible et tous les Cahiers des Charges prévoient une épreuve d'altérabilité. Trouver une méthode rapide, simple donnant des résultats concordants avec la réalité c'est-à-dire avec ce qui est constaté dans les huiles en service durant des temps excessivement longs puisqu'il s'agit d'années est extrêmement difficile. L'on conçoit donc fort bien la diversité des épreuves préconisées et les divergences dans les modes opératoires d'un même type d'essai.

Nous en examinerons quelques-unes et nous décrirons en fin de ce chapitre le dispositif que nous avons employé pour le dosage du dépôt dans nos diverses huiles d'essai.

Nous ne pensons pas que les méthodes admises présentement tant en France qu'à l'Etranger pour s'assurer de la résistance des huiles à l'oxydation permettent un classement qui serait rigoureusement celui de l'expérience sur des transformateurs identiques. Les essais méthodiques entrepris par l'Ecole Supérieure des Pétroles, sous la direction de M. le Professeur Weiss apporteront sans doute un peu de lumière sur ce point, mais tant de facteurs interviennent pour l'altération d'une huile que la question sera difficile à résoudre. Les isolants, les métaux, la cellulose, la peinture des cuves,

la température moyenne de l'huile, les échauffements locaux des bobinages, les flux magnétiques, la régularité du secteur sur lequel est branché l'appareil, le rapport des volumes de l'huile et du corps du transformateur sont autant de causes qui peuvent accélérer l'altération de l'huile et qui compliquent le problème même en effecuant les recherches avec une huile provenant de la même opération de raffinage.

Description de notre méthode d'essai

Le principe consiste à chauffer l'huile à l'air libre en présence de cuivre. Le matériel nécessaire comporte :

1° Une étuve électrique, à double parois calorifugées et double portes, munie d'un régulateur électrique sensible.

2° Des tubes en pyrex de 250 mm. de longueur, 22 mm. de diamètre intérieur et 25 mm. de diamètre extérieur.

3° Des spirales en cuivre de 17 mm. de diamètre extérieur et 150 mm. de hauteur constituées par une longueur de fil de cuivre électrolytique de 2 mm. de diamètre, 80 cm. de long.

4° Un porte-tube constitué par un récipient cylindrique en laiton dans lequel sont répartis régulièrement 20 porte-tubes en laiton mince devant recevoir les tubes en pyrex. Les intervalles entre tubes et parois sont remplis de limaille fine de bronze. Deux thermomètres sont disposés dans cette limaille l'un au centre, l'autre près des bords du récipient. Le

poids de ce porte-tube devant former volant de chaleur et égaliseur de température est de 22 kilos.

L'essai est effectué comme suit : Chaque tube reçoit 50 grammes d'huile et une spirale de cuivre oxydé à la flamme et réduit par immersion dans des vapeurs d'alcool.

L'étuve a été préalablement mise en température à 125°C ainsi que le porte-tube. On introduit rapidement les tubes dans leurs alvéoles et l'on prend l'heure de fermeture de l'étuve comme temps de départ de l'essai. L'appareil bien réglé se maintient parfaitement à 125° pendant le temps d'essai 150 ou 300 heures sans autre variation qu'un écart maximum de 2°.

Nous avons préféré la limaille au bain d'huile pour éviter l'inconvénient d'une formation de vapeur d'huile étrangère au-dessus des tubes. Enfin pour nous assurer que les essais étaient effectués dans les mêmes conditions, nous avons placé chaque fois avec les tubes en essai, un tube témoin contenant une huile type.

Le dosage du dépôt est effectué comme suit : après vingt-quatre heures de repos, le contenu de chaque tube éprouvette, huile et spirale est versé dans un verre de 500 cc. et le tube et la spirale lavés avec un volume total de 250 cc. d'éther de pétrole de densité 0,695-0,700 dans lequel le dépôt est pratiquement insoluble. Le tout est abandonné pendant six heures à la température la plus basse possible (12° environ). La quantité d'éther de pétrole étant fixée, le pourcen-

tage de dépôt pouvant rester en dissolution est le même dans tous les cas et les résultats son comparables. La quantité de 250 cc. est nécessaire, car avec moins, le dépôt ne serait pas complet ainsi que nous l'avons vérifié. On filtre sur double filtre taré (type filtre pour sulfate de baryte), on lave avec 150 cc. d'éther de pétrole, on laisse sécher le filtre à l'air, complète ce séchage au vide et l'on pèse.

Nous avons signalé que les méthodes prévues pour la vérification de l'altération des huiles étaient très diverses. Les essais employant l'oxydation par l'air ou l'oxygène et par le chauffage présentent des écarts de températures sérieux allant de 112° à 145° (Michié) et même 200° (Belgique). Ces dernières températures nous paraissent trop élevées, elles tendent à brûler et déshydrogéner les huiles tout en les oxydant à un degré bien supérieur à celui de la pratique dans les transformateurs.

Les méthodes par soufflage d'oxygène donnent des résultats suspects, car cet oxygène agit trop énergiquement sur les carbures vulnérables. De plus, elles conviennent mal à la pratique des laboratoires industriels, car elles exigent un appareillage délicat et une technique rendue pénible par suite de la difficulté de régler rigoureusement le débit gazeux.

D'autres méthodes d'origine anglaise ou suisse préconisent l'emploi du cuivre comme catalyseur, faisant ainsi intervenir un élément principal du transformateur.

Enfin, diverses méthodes plus rapides et purement chi-

miques ont été proposées ; nous en avons examiné deux que nous exposons ci-après :

Essais de dépôt de formalite

Dans un verre de 250 cc. on dilue 21 gr. 5 d'huile dans 40 cc. d'éther de pétrole, on ajoute 24 cc. de H^2SO^4 concentré sans remuer et on refroidit le mélange. On ajoute alors 12 cc. de formol à 40 % et agite légèrement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de chaleur. Après trente minutes de repos, on transvase dans un verre de 500 cc. contenant 125 cm³ d'eau, on neutralise l'excès d'acide avec un excès d'ammoniaque, on filtre et on lave à l'éther de pétrole, puis à l'eau. On pèse après séchage à 100°. Le poids en grammes sera pris comme poids des hydrocarbures non saturés.

Cette méthode à notre avis ne donne pas d'indications quantitatives, car une huile traitée de cette façon sept fois de suite nous a toujours donné un précipité de moins en moins abondant il est vrai.

D'après Nastjukov et Engler, cette méthode n'aurait d'utilité que pour déceler uniquement les carbures cycliques non saturés à l'exclusion des carbures saturés à chaîne longue ou fermée, allycyclique et des carbures éthyléniques à chaîne longue.

Cette méthode ne semble donc pas pouvoir être utilisée, avec sécurité pour l'évaluation des dépôts.

Méthode d'oxydation par le peroxyde de sodium

La méthode consiste à chauffer au bain-marie jusqu'à fin de réaction c'est-à-dire pendant vingt à trente minutes 100 gr. d'huile avec six grammes de peroxyde de sodium dans 100 cc. de liqueur de Kissling (1.000 cc. d'alcool, 1.000 cc. d'eau et 7,5 de KOH). On laisse refroidir et décante. On acidule par HCl 50 cc. de la couche aqueuse inférieure. On filtre le résidu. Ce résidu est épuisé à la benzine, au Soxlet. La benzine recueillie est lavée à l'eau distillée et distillée. L'extrait est chauffé ensuite à 100° et pesé.

Cette méthode nous a présenté le même inconvénient que la précédente. Une huile traitée quatre fois de suite nous a fourni un extrait à chaque reprise.



Nous venons d'exposer ci-avant les méthodes d'essai que nous jugeons les plus précises pour l'examen des caractéristiques des huiles. Avant de poursuivre notre étude sur les « dépôts », nous donnons ci-après un tableau des principales huiles ayant servi pour nos essais.

Huile	Densité à 15°	Viscosité Engler		Inflammabi- lité des vapeurs	Soufre sur 100 cc.	Tempér. de décongé- lation	Dépôt 0/0 à 120°	
		à 20°	à 50°				150 h.	300 h.
Huile de vaseline	0,844	4,1	2,1	168°	0	— 4°	0	0
— paraffine	0,847	4,0	2,1	180	0	— 2	0	traces
— A	0,894	6,3	»	171	0	— 6	0,002	0,160
— B	0,882	4,9	2,2	174,5	traces	— 7	0,018	0,230
— P ₂	0,870	4,7	1,93	148	0,320	— 35	traces	0,120
— P ₄	0,865	4,6	2,00	150	0,810	— 38	traces	0,134
— D	0,881	4,6	1,4	152	0	— 16	0,118	0,226
— C	0,902	6,5	»	162	0	— 7	0,031	0,243
— E	0,884	5,1	2,1	112	0	— 7	0,044	0,440
— I	0,888	5,3	1,9	172	0,32	— 3	0,03	0,606

Sur la formation du « dépôt »

L'étude des transformations internes que subissent les huiles pour transformateurs sous l'effet de l'oxygène représente un champ de recherches excessivement vaste et actuellement peu connu. Peu de recherches systématiques aboutissant à des conclusions d'une valeur incontestable ont été effectuées à ce sujet. A part les travaux de M. Stäger (1) et Schlaepfer (2) les plus autorisés, ceux de M. Weiss et Salomon de l'Ecole Supérieure des Pétroles de Strasbourg (3), on trouve dans les revues scientifiques ou industrielles (*Revue BBC de Brown Boveri et Co*, *Revue de la Société La Mailleye*, etc...) une foule de petits articles rédigés généralement dans le but particulier d'établir des méthodes pour l'examen des huiles.

Lorsqu'une huile s'oxyde, son acidité augmente. Les opinions sur la cause de ce phénomène sont très variables. D'après les uns, cette acidité proviendrait de la fixation d'oxygène sur les ramifications des noyaux saturés (4) suivant les autres de la formation exclusive des peracides qui engendreraient de l'acide et de l'oxygène très actif (5). Selon d'au-

-
- (1) STÄGER : *Revue BBC* 14 et 159 (1922) ; *Helvetica chimica acta* (13-III-23) , *Bulletins de l'U. S. E.*
 - (2) SCHLAEPFER : *Beiträge zur Kenntnis der Verschlämmung von Transformatorölen* (1925).
 - (3) Communications à l'U. S. E.
 - (4) SCHLAEPFER, *loc. cit.*
 - (5) BRAUEN : *ETZ*, 145, 1914.
 - (6) MARCUSSON.

tres enfin de la coupure d'une grosse molécule dont chaque partie s'oxyderait en formant des acides ou se regrouperait suivant un assemblage différent pour donner une nouvelle molécule d'hydrocarbure à poids moléculaire très élevé.

Les huiles pour transformateur présentant des poids moléculaires assez différents, il était intéressant de s'assurer qu'il n'existait pas une relation entre le pourcentage de dépôt d'une série d'huiles différentes et les poids moléculaires. Nous avons complété cette recherche par la mesure des indices de réfraction et des tensions superficielles. Ces dernières à défaut d'appareil précis pour la mesure en tube capillaire ont été effectuées par pesée de 50 gouttes d'huile échappées d'un tube capillaire rempli toujours à même hauteur avec chaque type d'huile. Les mesures étaient faites dans une enceinte à température constante. Le tube capillaire était parfaitement dégraissé et séché entre deux opérations. Pour la mesure des poids moléculaires nous avons employé la méthode ébullioscopique décrite ci-après en employant le chloroforme comme solvant. Pour la détermination du pourcentage de dépôt, nous avons employé la méthode et l'appareil décrits à l'article « Dosage du dépôt ». Les douze huiles essayées sur 50 grammes ont été simultanément chauffées 325 heures à 125° en présence d'un catalyseur cuivre de même origine et mêmes dimensions.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Qualité d'huile	Densité à 15°	Températ. d'inflammation	Poids de dépôt obtenu	Poids moléculaire	Indice de réfraction à 15°	Rap. poids 50 gouttes à densité 15°
1	0,889	153	0,1060	225,2	1,4838	403
2	0,877	157	0,1100	209,1	1,4820	410
3	0,876	175	0,1160	244,0	1,4839	413
4	0,914	156	0,1305	162,7	1,5008	400
5	0,9088	160	0,146	209,1	1,4980	402
6	0,886	172	0,192	209,1	1,4898	408
7	0,898	165	0,2130	195,2	1,4954	404
8	0,884	156	0,2370	183	1,4925	404
9	0,873	162	0,2750	195,2	1,4855	414
10	0,9126	156	0,2975	183	1,5020	402
11	0,895	170	0,3165	234,2	1,4968	477
12	0,884	179	0,3315	266	1,4912	410

Les résultats exposés dans le tableau précédent montrent qu'il n'y a pas de relation entre le pourcentage de dépôt et les résultats des mesures physiques, indice de réfraction, poids moléculaires et tension superficielle.

Les auteurs français, anglais et américains ne considèrent généralement pas l'acidité des huiles comme un inconvénient, les acides ne se formeraient qu'en présence d'un excès d'oxygène et à partir d'une température critique (120°) jamais atteinte dans les transformateurs (1).

Sur les dépôts nous n'avons pas trouvé de renseignements nets concernant leur origine. L'oxygène déclaré indispensable pour leur production se fixerait d'après Engler (2)

(1) STÄGER (Provenance, nature et méthodes d'essais des huiles pour transformateurs, 1925).

(2) Engler Hoper. Das Endöl I.

sur la double liaison des carbures non saturés avec départ consécutif de peroxydes et monoxydes. D'après Suyder (3), les conditions essentielles de formation de dépôt seraient l'oxygène et la chaleur.

Rodman et Stäger signalent de plus des phénomènes de polymérisation et de condensation.

Brauen (4) indique une oxydation des produits intermédiaires alcools, aldéhydes aboutissant à des composés cycliques.

Schlaepfer (5) y voit surtout une formation d'anhydride donnant le dépôt par oxydation, polymérisation, condensation.

Enfin, d'après Stäger et Engler (6), les carbures donnant naissance à ces dépôts sont des carbures éthyléniques ou aromatiques.

Comme nous venons de l'exposer, les opinions sont donc bien différentes sur les causes du phénomène d'oxydation, mais il ne nous semble pas douteux que ce sont seulement certains carbures qui sont susceptibles d'altération.

Pour essayer d'avoir une idée personnelle sur cette question, nous avons entrepris une étude systématique concernant :

(3) Suyder Proceeding an Soc. Testing Matériels, 1924.

(4) Brauen Electrotechnischer Zeitscher, 1919.

(5) SCHLAEPFER (voir 2).

(6) Rapport à la Commission des Huiles pour transformateur (juin 1926).

- A) Les constituants de l'huile ;
- B) Le dépôt et les phénomènes qui l'accompagnent ;
- C) La vulnérabilité des carbures.

A) Constituants de l'huile

Marcusson donne des huiles minérales la classification suivante :

Huiles à hydrocarbures saturés	{ Alliphatiques (vaseline) ; Cycliques (naphènes, polynaph- tènes) ;
Huiles à hydrocarbures non saturés	{ Alliphatiques (oléfines) ; Aromatiques (carbures naphténi- ques et benzéniques) ; Allycycloques (terpènes, cyclanes).

Outre ces deux séries de constituants, on trouve aussi dans les huiles d'après Schlaepfer des composés oxygénés et sulfurés qui ont une grosse influence sur la marche de l'oxydation.

Comme nous n'avons trouvé aucune méthode permettant d'isoler les uns des autres, les différents carbures constituant les huiles minérales, nous avons pensé que le procédé le plus pratique consisterait à essayer successivement les réactions générales puis spécifiques de chacun des carbures dont la présence était supposée. Nous exposons ci-après les essais effectués :

Carbures éthyléniques. — Pour rechercher les carbures éthyléniques, nous avons émulsionné l'huile avec une solution de sulfate mercurique, puis filtré à la trompe pour re-

cueillir le précipité éventuel. Nous avons en outre essayé l'anhydride sulfureux liquéfié et après décantation, procédé à l'examen des carbures solubles dans SO^2 .

Carbures acétyléniques. — Nous avons employé trois procédés : émulsion avec le chlorure cuivreux ammoniacal, émulsion avec le chlorure mercurique, attaque par le sodium.

Carbures terpéniques. — La recherche des carbures terpéniques a été effectuée comme suit :

a) Emulsion avec le sulfate mercurique à chaud.

b) Barbotage d'un courant d' HCl gazeux pendant douze heures.

c) Agitation de l'huile avec le double de son poids d'alcool à 75° , décantation évaporation, reprise du résidu par 4 cc. d'acide acétique cristallisable et quelques gouttes d'acide sulfurique de densité 1,53. En effectuant ce dernier essai, nous avons observé avec la seule huile I une coloration violette indiquant la présence d'huile de résine.

Les huiles traitées successivement comme il vient d'être dit ne contenaient donc plus que des carbures saturés, benzéniques et naphténiqnes.

Carbures benzéniques. — Pour la recherche des carbures benzéniques, nous avons appliqué la réaction de Marcussen, 10 gr. d'huile ont été traités à -15° par 50 cc. d'acide nitrique fumant refroidi à -15° . En opérant lentement, une telle nitration n'intéresse que les composés aromatiques.

Après dilution avec 50 cc. d'acide nitrique à 36° Bé refroidi à —10°, nous avons décanté la couche inférieure séparée de la couche supérieure par un voile noir, indice d'une nitration trop poussée par suite d'échauffements de certains points de l'huile.

De la couche décantée précipite par addition d'eau à 0° une substance jaune solide provenant des dérivés nitrés de la masse des carbures aromatiques. La couche inattaquée contient les carbures polycycliques saturés et les paraffines.

Carbures polycycliques. — Pour la recherche de ces carbures, nous avons chauffé l'huile avec de l'acide picrique. La réaction a fourni une solution rouge provenant de constituants que nous n'avons pu isoler, ces picrates étant décomposés par les solvants usuels. L'huile de vaseline et de paraffine, les huiles B et P₂ n'ont rien donné. Les huiles A, P, C, D, I, ont fourni la combinaison picrique rouge.

Nous avons émulsionné les huiles A et I avec de l'acide acétique froid. L'acide décanté, additionné d'acide picrique a fourni la combinaison rouge. Cette combinaison purifiée au chloroforme par cristallisations successives, fond vers 220°. L'alcool, l'acétone la décomposent, nous pensons être en présence de pyrène.

Après toutes ces éliminations successives, l'huile restante n'est plus constituée que par des paraffines.

Les résultats de cette analyse sont résumés dans le tableau ci-après :

CARBURES

Huiles	Saturés 0/0	Benzéniques 0/0	Polycycliques 0/0	Ethyléniques 0/0	Terpéniques 0/0	Acétyléniques 0/0	Dépôt après 300 h. 0/0
Dosages							
Vaseline	99	traces	0	»	0	»	0
Paraffine	97	traces	0	»	0	»	0
P ₁	80	12	traces	»	0	»	0,134
A	80	13	traces	»	0	»	0,160
B	85	15	traces	»	0	»	0,230
I	70	15	7	»	7	»	0,606

L'examen de ces résultats montre une relation intéressante entre le pourcentage des carbures benzéniques, naphthéniques et terpéniques et le pourcentage de dépôt obtenu.

Catalyseurs et anticatayseurs

Nous avons vu que le cuivre agit comme catalyseur dans la formation du dépôt. L'accélération du phénomène de dégradation des huiles étant excessivement intéressant pour le contrôle, nous avons cherché si d'autres métaux ou des oxydes ne possèderaient pas un pouvoir catalyseur supérieur au cuivre. Dans ce but, toute une série de tubes à essais neufs (pyrex) ayant mêmes dimensions ont été mis en chauffage simultanément à 125° avec la même quantité d'huile I (10 gr.). Chaque tube a reçu un métal éfilé ou coulé en fils ou un oxyde. Les métaux avaient des surfaces totales sensiblement égales, les oxydes un poids égal (0 gr. 300). Les tubes n'ayant jamais reçu d'agitation, on a observé de temps en temps la coloration des huiles comparativement à une échelle de teintes constituées par des mélanges mesurés à la burette d'une huile de transformateur rendue très colorée par le chauffage, mais arrêtée avant dépôt et d'une huile de vaseline parfaitement incolore. Nous avons pu ainsi donner une valeur à la teinte prise par l'huile des tubes en essais et juger de l'influence du métal ou oxyde.

Les métaux essayés étaient au nombre de 19.

Les oxydes au nombre de 8.

La classification que nous avons faite est basée sur les teintes prises par les huiles. Il était bon de comparer les teintes et quantités de dépôt formé pour voir si les deux courbes

étaient parallèles. Pour cela, nous avons chauffé la même huile dans les tubes en pyrex 48-72-96, 120 heures à 150°. Nous avons dosé les dépôts obtenus et comparé les teintes. Pour le dosage des dépôts, nous avons employé la méthode habituelle. Pour l'échelle de teinte, l'huile que nous avons prise comme type a été la moins colorée des 4, celle des tubes 1-2. L'huile des autres tubes a été diluée avec de l'huile de paraffine de telle sorte que nous ayons des teintes identiques.

Il a fallu :

à 11 cc. 8 des tubes 3-4, ajouter 4 cc. 2 d'huile de paraffine

à 9 cc. 5 des tubes 5-6 ajouter 4 cc. 5 d'huile de paraffine

à 11 cc. 4 des tubes 7-8 ajouter 7 cc. 6 d'huile de paraffine

les résultats obtenus sont les suivants :

Numéros des Tubes	Temps de chauffage	Poids des dépôts	Indice de teinte
1-2	48	12 mmg. 5	100
3-4	72	13 mmg.	153
5-6	96	23 mmg.	188
7-8	120	29 mmg.	227

poids de dépôt

On voit que le rapport $\frac{\text{poids de dépôt}}{\text{indice de teinte}}$ est sensiblement

constant pour :

1-2	1.25
3-4	1.24
5-6	1.24
7-8	1.27

les deux courbes sont donc sensiblement parallèles.

Un tube témoin contenait de l'huile seule. Les résultats obtenus avec nos 19 métaux et 8 oxydes sont donnés dans le tableau 1 ci-après et complétés par deux autres essais tableaux 2 et 3. Le tableau 2 compare les dépôts obtenus par chauffage de 3 échantillons, huile nature, huile nature plus cuivre, huile nature plus étain. Le tableau 3 compare les dépôts obtenus avec catalyseurs cuivre, bitume et dépôt d'huile.

TABLEAU I

Après 6 heures		Après 14 heures	
Corps	Intensité de teinte	Corps	Intensité de teinte
Huile non chauffée	6	Huile non chauffée	6
Antimoine	10	Antimoine	15
Bismuth	11	Silicium	15
Calcium	11	Oxyde d'antimoine	15
Etain	11	Magnésium	16
Nickel	11	Litharge	16
Silicium	11	Oxyde mercurique	16
Oxyde cuivrique	11	Mercure	17
Oxyde mercurique	11	Or	17
Oxyde d'antimoine	11	Aluminium	18
Aluminium	12	Huile seule	18
Fer	12		
Magnésium	12	Nickel	19
Mercure	12	Zinc	20
Or	12	Calcium	20
Zinc	12	Etain	20
Litharge	12	Fer	20
Huile seule	13	Bismuth	21
		Plomb	22
Chrome	13	Chrome	22
Plomb	14	Hydrate de manganèse	23
Hydrate de manganèse	14	Platine	27
Calcium	15	Carbone	29
Platine	15	Oxyde cuivrique	30
Bioxyde de manganèse	15	Bioxyde de manganèse	30
Carbone	16	Oxyde de nickel	36
Argent	25	Argent	57
Oxyde de Nickel	25	Calcium	63
Cuivre	29	Cuivre	88
Bioxyde de Plomb	50	Bioxyde de plomb	94

TABLEAU I (Suite)

Après 22 heures		Après 50 heures	
Corps	Intensité de teinte	Corps	Intensité de teinte
Antimoine	25	Magnésium	34
Magnésium	25	Antimoine	39
Oxyde d'antimoine	25	Oxyde d'antimoine	39
Litharge	25	Litharge	39
Oxyde mercurique	25	Oxyde mercurique	39
Silicium	28	Silicium	39
Mercure	28	Mercure	39
Or	28	Huile seule	39
Huile seule	28		
Fer	33	Or	48
Aluminium	33	Aluminium	56
Étain	33	Hydrate de manganèse	57
Hydrate de manganèse	35	Chrome	59
Chrome	35	Étain	62
Nickel	43	Nickel	62
Calcium	47	Calcium	62
Zinc	47	Fer	62
Plomb	53	Zinc	63
Platine	54	Bioxyde de manganèse	65
Bioxyde de manganèse	55	Plomb	70
Oxyde de nickel	55	Platine	74
Bismuth	59	Oxyde de nickel	78
Oxyde cuivrique	63	Bismuth	90
Carbone	67	Oxyde cuivrique	110
Argent	84	Carbone	128
Calcium	112	Argent	154
Cuivre	120	Bioxyde de plomb	158
Bioxyde de plomb	130	Calcium	170
		Cuivre	240

TABLEAU II

Chauffage à 125°	% de dépôt obtenu		
	huile seule	huile avec cuivre	huile avec étain
150 heures	0,07	0,18	0,12
300 heures	0,13	0,44	0,19

TABLEAU III

Chauffage à 150°	Pourcentage de dépôt obtenu			
	seule	avec cuivre	avec 1 % bitume gilsonite	avec 1 % de dépôt d'huile
Huile type 1				
150 heures ...	0,184	0,360	0,240	0,213
300 heures ...	0,280	0,630	0,300	0,325
Huile type 2				
150 heures ...	0,120	0,180	0,175	0,165
300 heures ...	0,190	0,440	0,215	0,240

Pour mieux apprécier l'influence de la présence de dépôt d'huile sur la marche de l'oxydation, nous avons procédé à l'essai ci-après :

Trois prises d'essais identiques (huile A) ont été placées dans des tubes calibrés numérotés de 1 à 3. Les numéros 1 et 2 ont été mis en chauffage et le 3 réservé. Après 150 heures de chauffage à 125°, les tubes 1 et 2 ont été retirés. Le dépôt du tube 1 a été extrait par la méthode de dosage habituelle (voir dosage du dépôt) séché et ajouté à l'huile du tube 3. Les tubes 2 et 3 ont été remis en chauffage à 125° durant 150 heures.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Tube 1 (150 heures à 125°)	dépôt % 1,8
Tube 2 (300 heures à 125°)	dépôt % 2,80
Tube 3 (150 heures à 125° avec dépôt)	dépôt % 2,45

Les essais ci-dessus montrent :

1° Que des 28 corps essayés c'est le cuivre qui semble le plus énergique des catalyseurs. Il y aurait à rechercher en poussant jusqu'au dépôt, l'influence de l'oxyde de cuivre sous différentes formes, de l'argent, du cuivre et du bioxyde de plomb en proportions croissantes.

2° Que le carbone est un catalyseur.

3° Qu'il y a intérêt pour les constructeurs à étamer tous les conducteurs cuivre des transformateurs.

Si activer la formation du dépôt était intéressant pour l'examen des huiles, s'opposer à cette formation ne l'était pas moins pour les constructeurs et raffineurs.

Nous inspirant des travaux de M. Moureux sur l'antioxydation nous avons essayé un certain nombre de corps pouvant jouer le rôle de catalyseurs négatifs. Nous avons employé tout d'abord l'iode, l'hydroquinone, pyrogallol, phénol, métacrésol à la dose de 1/5000 seulement, ces corps d'après M. Moureux et ses collaborateurs n'agissant qu'en pourcentage très faible. Ces catalyseurs ont orienté le phénomène non pas dans le sens antioxydant, mais dans le sens prooxydant surtout le pyrogallol, l'hydroquinone et le métacrésol c'est-à-dire les phénols complexes.

Voici les résultats obtenus :

huile W chauffée 300 h. à 125°		
	tube 1	tube 2
	% de dépôt obtenu	
huile avec cuivre	0,840	0,816
huile avec cuivre et iode	0,808	0,904
huile avec cuivre et phénol	0,805	0,812
huile avec cuivre et pyrogallol	0,840	0,920
huile avec cuivre et hydroquinone	1,066	1,014
huile avec cuivre et métacrésol	1,111	1,115

Nous avons alors essayé de retarder la formation du dépôt en ajoutant à l'huile des bases minérales ou organiques susceptibles de se combiner avec les acides libres développés. Nous avons donc mis en chauffage à 150° une série de tubes contenant la même quantité d'huile A. Deux tubes servant de témoins contenaient l'un de l'huile seule, l'autre de l'huile avec cuivre, les autres contenaient 0 gr. 5 de l'un des réactifs suivants :

Soude, potasse, lithine, pyridine, naphtylamine, diphenylamine, théobromine, aniline.

Après 48 heures de chauffage, l'huile des tubes contenant soude, potasse, lithine, pyridine, diphenylamine, théobromine était beaucoup moins colorée que l'huile témoin seule, celle du tube avec aniline était plus colorée que celle du tube avec cuivre.

Dans le fond des premiers tubes existait une boue noirâtre correspondant à la combinaison base et acide.

Ces essais qui demanderaient à être poursuivis montrent qu'il est possible de trouver un corps soluble qui fixant les acides formés retarderait la formation du dépôt. Il resterait à voir comment il se comporte vis-à-vis des éléments métaux et isolants du transformateur et s'il n'entraîne pas un abaissement de la rigidité diélectrique.

B) Le Dépôt et les phénomènes qui l'accompagnent

Les dépôts artificiels se présentent sous l'aspect de masses brunes de couleur plus ou moins claire. Ces divergences de teinte doivent à notre avis provenir :

- 1° Des constituants qui donnent naissance à ces dépôts ;
- 2° De la vitesse de précipitation entraînant une ténuité plus ou moins grande du précipité.

La deuxième hypothèse peut être mise en évidence de la façon suivante :

Si l'on met du dépôt en solution dans le chloroforme suivant qu'on le précipite vite ou lentement avec de l'éther de pétrole ajouté rapidement ou très lentement, on obtient un enduit brun rouge et même noir sous une forte épaisseur. A noter que le bitume de Judée nous a donné les mêmes résultats.

Ces dépôts pratiquement insolubles dans l'éther de pétrole sont solubles en partie dans l'huile et en totalité ou partie dans les dissolvants ci-après : sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, tétrahydrure de naphtaline, chloroforme,

acétone. L'efficacité de ces dissolvants dépend de leur valeur propre et de la nature du dépôt. Par exemple, avec le sulfure de carbone, nous avons obtenu par épuisement au Soxlet 5 % d'insoluble en général, cependant une huile chauffée 300 heures à 150° nous en a donné 23 %.

Pour nous rendre compte de la quantité de dépôt pouvant être fournie par une huile en fonction du temps et de la température, nous avons maintenu à 125° un litre d'huile renfermé dans un récipient en cuivre. Toutes les 300 heures, le dépôt était séparé par filtration à la trompe et l'huile remise en chauffage. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Heures de chauffage	Poids de dépôt formé	Température de fusion du dépôt (point de goutte)	Acidité de l'huile en acide oléique
huile nature	»	»	»
de 0 à 300	2 gr. 10	220°	2,68
de 300 à 600 . . .	8	260°	4,20
de 600 à 900 . .	20	300°	4,80
de 900 à 1.200 . .	18	dépôts	6,60
de 1.200 à 1.500	15	goudronneux	7,20

Ces résultats montrent que la quantité de dépôt formé par un chauffage continu passe par un maximum et que l'acidité croît continuellement quoique de plus en plus lentement. L'analyse élémentaire moyenne des dépôts de 300 heures nous a donné :

Carbone	= 71
Hydrogène	= 11
Oxygène	= 18

Il était intéressant de se rendre compte si une chaleur modérée seule, sans appoint d'oxygène, amènerait une modification de la composition centésimale des huiles. L'essai a été effectué comme suit : Une huile P_3 a d'abord été purgée de l'oxygène dissous par léger chauffage sous vide, puis par barbotage d'un léger courant d'argon pur et sec. Ce dernier gaz a ensuite été chassé par réchauffage sous vide. Cette huile présentait alors la composition suivante :

Carbone	88,43 %
Hydrogène	11,56 %

Le total de ces deux dosages donnant 99,99 on peut admettre que le 0,01 restant est de l'ordre des erreurs expérimentales et non de l'oxygène.

Cette huile a alors été chauffée à 150° pendant 60 heures dans un barboteur Maquenne avec courant d'argon pur et sec. Après essai l'huile n'avait changé ni de teinte ni de composition centésimale, car l'analyse nous a fourni à 0,02 % près les mêmes valeurs que précédemment. L'apport d'oxygène semble donc bien nécessaire pour obtenir le dépôt.

Quatre causes principales permettraient d'expliquer la formation des dépôts :

1° L'oxydation seule des carbures ;

- 2° L'oxydation de coupures d'une grosse molécule;
- 3° L'oxydation et la polymérisation;
- 4° L'oxydation et la condensation.

Pour essayer de vérifier ces diverses hypothèses, nous avons procédé à une distillation fractionnée d'huile dont nous avons du dépôt et déterminé les poids moléculaires des distillats et du dépôt par la méthode ébullioscopique. Evidemment, les poids moléculaires obtenus, étant données la volatilité du solvant et la complexité des composants, ne sont pas d'une précision absolue; ils représentent un poids moléculaire moyen de séries de carbures très voisines, mais tels quels ils pourront nous servir pour notre raisonnement.

Appareil ébullioscopique. — L'appareil que nous avons construit pour remédier au maximum à la volatilité du solvant comprenait un ébullioscope constitué par un tube en cristal de 50 cm. de longueur et 45 mm. de diamètre à la partie inférieure auquel était soudé un tube à essais en cristal de 11 mm. 5 de diamètre et 255 mm. de long. A 100 mm. au-dessous de l'ouverture supérieure était soudé le tube induc-
teur relié au réfrigérant. Un thermomètre au 1/50 était suspendu en dessous du bouchon supérieur de fermeture, il était contenu tout entier dans l'appareil, la cuvette plongeant dans le tube inférieur. Une plaquette conique percée d'un trou central pour centrage du thermomètre et d'ouvertures latérales pour le passage des vapeurs et du liquide condensé reposait sur l'épaulement formé par la soudure des deux tubes de

l'ébullioscope. Ainsi construit, cet appareil nous donnait sans à coup le point d'ébullition du solvant.

Distillation fractionnée. — Une distillation fractionnée a été effectuée sur l'huile B dont nous possédions une certaine quantité de dépôt obtenu au bout de 300 et 900 heures de chauffage à 125°.

L'huile B neuve a été privée du gaz occlus puis chauffée dans un appareil distillatoire sous un vide de 10 cm. de mercure dans une atmosphère d'argon. Cette atmosphère était entretenue par apport continu d'argon débouchant au sein de l'huile par un tube capillaire.

100 cm³ ont été mis en distillation dans ces conditions, on a recueilli :

	densité	volume
la 1 ^{re} fraction passant de 134° à 154° ..	0,881	17 cc.
la 2 ^e fraction passant de 154° à 221° ..	0,903	50 cc.
la 3 ^e fraction passant de 221° à 228° ..	0,973	24 cc.

L'huile restée dans l'appareil n'était que très légèrement plus colorée que l'huile d'entrée.

Les points moléculaires relevés ont été les suivants :

Huile nature (moyenne de trois opérations)	270
1 ^{er} distillat (moyenne de trois opérations)	245
3 ^e distillat (moyenne de trois opérations)	324
Dépôt 300 h. de l'huile à 125° purifié au CS ² (moyenne de quatre opérations)	366

Dépôt 900 heures de l'huile à 125° purifié (moyenne
de trois opérations) 310

Composition centésimale du dépôt 300 heures :

$$C = 71,2 \quad H = 10,75 \quad O = 18,05$$

Discussion des résultats. — 1^{re} hypothèse. — S'il n'y a qu'une fixation d'oxygène sur le carbure, le poids moléculaire de ce dernier ne varie que de 16 ou d'un multiple de 16 pour donner le poids moléculaire du dépôt : Toutefois, cette augmentation sera au plus égale au $\frac{18}{82}$ du poids moléculaire de l'huile. Le poids moléculaire ne pourra donc pas

être supérieur à $324 + \frac{324 \times 18}{82} = 395$, soit 400 en chiffres

ronds, ni inférieur à $245 + \frac{245 \times 18}{82} = 300$.

2^e hypothèse. — S'il y a décomposition de la molécule, l'oxygène peut se fixer :

a) Sur une des parties de la molécule, le poids moléculaire sera inférieur ou tout au plus de l'ordre de grandeur au poids moléculaire du carbure PM 324.

b) Sur deux ou plusieurs parties de la molécule, de telle sorte que les groupements de la molécule décomposée soient reliés par de l'oxygène, le poids moléculaire résultant sera alors sensiblement de l'ordre de grandeur du poids moléculaire de l'huile ou notablement plus grand.

3^e hypothèse. — Si l'huile se polymérise et fixe ensuite

ou en même temps de l'oxygène sur ce polymère, le poids moléculaire du dépôt sera environ deux fois le poids moléculaire du carbure, plus l'oxygène fixé, soit :

$$2 \times \frac{245 + 18}{82} 490 = 597 \text{ au minimum}$$

4^e hypothèse. — S'il y a condensation entre une molécule de carbure d'une part et certains éléments provenant de la décomposition d'une autre molécule, d'un autre carbure (l'oxygène servant de lien entre ces éléments), on aura pour le dépôt formé un poids moléculaire d'au moins $\frac{245 + y}{82} + 18 (245 + y)$ soit un PM bien supérieur à 300.

L'exposé ci-dessus montre que l'hypothèse 3 (polymérisation) doit être rejetée mais que les hypothèses 1, 2 et 4 ne sont pas détruites jusqu'ici par la comparaison des poids moléculaires.

Si nous reprenons l'analyse élémentaire du dépôt 300 heures donnée ci-avant et que nous l'exposons en molécules, nous avons :

$$\begin{array}{ll} \text{C} = 5,257 & \text{C} = 21,058 \\ \text{H} = 9,53 \text{ et en multipliant par } 4 & \text{H} = 38,12 \\ \text{O} = 1 & \text{O} = 4 \end{array}$$

soit un PM de 354,4 voisin de 366 trouvé. Or :

1° Le dépôt soluble dans le CS^2 n'est presque plus acide;

2° Le dépôt en solution dans l'acide acétique libère lentement des traces d'iode lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium;

3° Le dépôt décolore l'indigo en présence d'acide sulfurique concentré;

4° Le dépôt met en liberté du chlore quand on le met en milieu chlorhydrique.

Ces caractères rapprochés du PM nécessitant 4 oxygène laisse supposer que le dépôt contient des peroxydes ou des anhydrides d'acides des carbures vulnérables de l'huile.

Le dépôt P (b) traité à chaud par de l'éthylate de soude donne une partie soluble qui précipite par l'acide acétique et une autre insoluble P^2 malgré un traitement énergique à l'éthylate de soude.

Sur 7 gr. de dépôt traité à l'éthylate de soude on a obtenu :

4 gr. 5 de dépôt insoluble P^2 ;

2 gr. 5 de dépôt soluble précipitable par l'acide acétique.

Le dépôt insoluble P^2 ne contient pas de sodium car 0 gr. 5 de ce dépôt repris par $SO^1 H^2$ et mis en digestion deux heures à l'étuve donne après calcination un résidu de 0 gr. 0004.

Une faible partie P_1 du dépôt P (b) 300 heures est inso-

luble dans le CS^2 et présente une réaction nettement acide. 0 gr. 500 de ce corps mis en solution dans un milieu chloroforme et alcool neutre exige pour être neutralisé à chaud 23 cc. 6 de potasse alcoolique $\frac{N}{10}$ soit 0,132 de KOH. Le poids moléculaire de P_1 déterminé par ébullioscopie est de 226. Le rapport des poids moléculaires corps (226) et potasse (56) est de 4,04 correspondant à une quantité calculée de dépôt de $4,04 \times 0,132 = 0$ gr. 533 valeur voisine du poids de 0,500 mis en œuvre. La quantité de potasse déci-normale admise a sans doute été un peu trop forte, la coloration de la solution ayant gêné l'appréciation. Ce corps est donc vraisemblablement un monoacide.

L'analyse de la partie du dépôt (P^1) insoluble dans le CS^2 a donné :

$$\text{C} = 66,6$$

$$\text{H} = 10,9$$

$$\text{O} = 23,5$$

soit en molécules $\text{C}^{4,7} \text{H}^{7,7} \text{O}^1$ et pour avoir un PM voisin de la valeur 236 obtenue $3 (\text{C}^{4,7} \text{H}^{7,7} \text{O}^1) = \text{C}^{14,1} \text{H}^{23,11} \text{O}^3$ formule qui correspond environ à celle d'un peracide.

Ce corps s'il était pur devrait d'autant mieux cristalliser qu'avec un P. M. aussi réduit il est peu soluble.

Nous n'avons pu le solubiliser dans une forte proportion d'eau, mais une partie s'est dissoute. Nous signalerons à ce propos qu'une huile chauffée 600 heures au-dessous de 100° nous a donné un dépôt et une couche très colorée à la

partie inférieure de l'huile. Cette eau très brune même après filtration a été distillée. Nous avons recueilli 49 cc. d'eau très acide et dans le fond du ballon un résidu soluble dans l'eau. Ce résidu acide mis en solution dans l'eau précipite par le chlorure stanneux et l'anhydride acétique.

A notre avis, ce peracide proviendrait de la décomposition d'un peroxyde par l'eau formée en même temps que le peroxyde, on aurait acide et peracide. Le peracide serait alors un des constituants du dépôt, l'acide mis en liberté, volatil, s'échapperait en majeure partie.

Le dépôt P^0 (dépôt P (b) de 300 heures purifié par CS^2) a été bromuré par deux méthodes légèrement différentes :

1^{re} *méthode* : 0 gr. 500 et 1 gr. 000 de dépôt P^0 ont été mis en solution dans 20 cc. exactement mesurés de chloroforme et de solution de brome dans le chloroforme. Après douze heures de repos dans l'obscurité, on a ajouté 50 cc. d'eau et mis en chauffage jusqu'à dégagement complet du brome libre et du chloroforme. Le précipité filtré et lavé a été desséché, le brome combiné (HBR) de la liqueur a été précipité par le nitrate d'argent et le brome déduit du bromure obtenu. Un essai à blanc effectué dans les mêmes conditions permettait d'apporter les corrections nécessaires.

2^e *méthode* : 0 gr. 500 et 1 gr. de dépôt P^0 ont été mis en solution dans 20 cc. exactement mesurés de sulfure de carbone et de solution de brome dans le sulfure de carbone.

A ce mélange, on a ajouté 50 cc. d'eau pour absorber HBR. Après douze heures de repos dans l'obscurité on a ajouté 25 cc. d'eau et mis en chauffage très doux jusqu'à dégagement presque complet du brome et du sulfure de carbone. Le précipité filtré et lavé a été desséché. Dans la liqueur aqueuse divisée en deux portions égales on a dosé Br total par le nitrate d'argent et Br libre par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude. Un essai à blanc effectué parallèlement dans les mêmes conditions permettait d'apporter les corrections nécessaires. Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Poids du dépôt		Brome fixé sur H dans liqueur
	entrée	après bromuration	
1 ^{re} méthode ..	0,500	0,666	0,209
— ..	1,000	1,303	0,355
2 ^e méthode ..	0,500	0,646	0,206
— ..	1,000	1,295	0,344

Le dépôt étant sans doute un mélange de nombreux oxydes de carbures, il est impossible de déterminer le nombre de liaisons doubles contenues dans le produit.

Pour mémoire et pour être complet, nous signalons qu'un essai de chloruration par PCI^5 en solution CHCl^3 effectué à froid sur 1 gr. de dépôt P^0 a accusé après quatre jours de contact un poids de dépôt chloruré de 2 gr. 600. Il y a donc eu 1 gr. 6 de chlore fixé plus l'hydrogène éliminé, soit environ 10 molécules de Cl par molécule de dépôt !

Etant donnés les résultats obtenus ci-dessus, les essais de bromuration ont été poursuivis sur du dépôt de tétrahydrure de naphthaline produit sensiblement pur.

Le mode opératoire employé a été le suivant :

0 gr. 500 de dépôt de tétrahydrure de naphthaline ont été introduits dans un Erlemeyer de 250 cc. bouché émeri avec 20 cc. de chloroforme pur et 20 cc. de brôme dans le chloroforme (1 gr. de Br pour 20 de CHCl_3). Dans l'Erlenmeyer on a placé un tube à essai contenant 10 cc. d'eau. Un essai à blanc a été effectué simultanément dans les mêmes conditions. Après douze heures de contact on renverse le tube à essai dont l'eau absorbe HBR libre. On déplace le brôme libre par une solution en excès d'iodure de potassium et on dose l'iode libéré par l'hyposulfite. On décante le CHCl_3 renfermant le dépôt bromé, lave et dose HBR dans la solution aqueuse par KOH en présence d'hélianthine. Les résultats obtenus ont été les suivants, corrections faites d'après l'essai à blanc.

Augmentation de poids du dépôt 0 gr. 256

Brôme combiné à H (HBR) 0 gr. 253

Il y a donc eu substitution quantitative de 1 brôme à 1 hydrogène du dépôt.

Pour essayer de nous rendre compte des phénomènes se produisant lors du chauffage des huiles pour transformateurs, nous avons monté un appareil comprenant :

1° Une bombe à oxygène avec détendeur ;

2° Un système desséchant et décarbonant comprenant un flacon laveur de Durand contenant une solution de potasse caustique, une éprouvette à dessécher les gaz remplie de chlorure de calcium, un flacon laveur de Durand contenant de l'acide sulfurique à 66° Baumé, 2 mètres de tube contenant de la ponce sulfurique.

3° Un tube barboteur de Maquenne contenant 35 gr. environ de l'huile ou du carbure à examiner. Ce tube plongeait entièrement dans une étuve cylindrique électrique à double parois construite pour la circonstance avec un diamètre intérieur de 4 centimètres plus grand que celui du tube Maquenne. Cette étuve à enroulement chauffant était alimentée par une batterie d'accumulateurs à grosse capacité. La température de 125° choisie se maintenait d'une façon constante à 1° près.

1^{er} Essai

En plus des appareils énoncés ci-avant, et du tube 3 contenant l'huile B, l'ensemble comprenait :

A. — Un tube en U de forme spéciale en pyrex pour condensation.

Ce tube plonge dans un vase Dewar contenant de l'air liquide maintenu au même niveau durant toute la durée de l'essai. Ce froid intense a pour but d'arrêter toute eau ou vapeurs liquéfiables issues des carbures en essai.

B. — Un tube en U identique au précédent, mais non refroidi servant de garde.

C. — Un tube laveur de Maquenne contenant de l'acide sulfurique à 15 % d'anhydride et un peu d'acide vanadique pour arrêter les carbures lourds.

D. — Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique pour arrêter des éléments acides pouvant provenir de C.

E. — Un tube laveur à potasse de Mohr à 5 boules contenant une solution de potasse caustique pour arrêter l'acide carbonique.

F. — Un tube en U à robinets contenant du chlorure de calcium pour arrêter la vapeur d'eau issue de E.

G. — Un tube en U à robinet contenant de la chaux sodée fraîchement calcinée pour arrêter les traces de CO^2 et d'eau ayant échappé à E. et F.

H. — Un tube en U à robinet contenant du chlorure de calcium servant de garde.

I. — Un tube absorbant à 5 boules contenant une solution fraîche de chloropalladite de sodium à 4 gr. 762 Pa par litre plus 5 cc. acétate de soude à 5 % pour arrêter l'oxyde de carbone.

Résultats

Après six heures de chauffage à 125° avec barbotage lent d'oxygène, on a obtenu pour entrée 35 gr. 868 d'huile B, perte d'huile : 0 gr. 042.

Eau	(tube A après retour à $+ 20^{\circ}$ ambiant)	+ 0,0587	0,0587
	tube B	0,0000	

L'eau était parfaitement limpide. Pas de dégagement de de gaz pendant le retour de $- 178$ à $+ 20^{\circ}$.

Carbures	tube C	+ 0,0040	0,045
	tube D	+ 0,0005	
Acide carbonique	tube E	+ 0,025	0,051
	tube F	+ 0,020	
	tube G	+ 0,006	
	tube H	+ 0,000	

Oxyde de carbone — tube I : rien.

Acidité de l'huile en acide oléique	AV essai	0,0699 %
	AP essai	0,157 %

2^e Essai

L'essai précédent est répété. De l'huile B a été chauffée préalablement pendant dix heures à 125° dans un bécber avant remplissage du tube laveur Maquenne. L'appareillage est conservé sauf que le chloropalladite de sodium est remplacé par une solution fraîche d'hémoglobine.

L'essai est effectué à 125° , durée six heures.

Résultats

Huile	(34 gr. 314) gain de poids	0,0090
Eau	{ tube A après retour de -178° à $+20^{\circ}$	0,024
	{ ambiant	0,0008
Carbure	{ tube C	+0,0063
	{ tube D	+0,0005
Acide carbonique	{ tube E	+0,010
	{ tube F	+0,007
	{ tube H	+0,000
	{ tube G	+0,000
Oxide de carbone	rien au spectroscopie	néant
Acidité de l'huile (en acide oléique)	{ avant essai :	0,18189
	{ après essai :	0,232

Même observation pour l'eau condensée (tube A) que pour le premier essai.

3° & 4° Essais

L'appareillage est augmenté dans le but de pouvoir chiffrer la totalité des gaz et des vapeurs émise par l'huile en chauffage avec barbotage d'oxygène. La première partie de l'appareil, producteur d'oxygène, tubes purificateurs d'oxygène, tube de Maquenne contenant l'huile reste le même que pour les deux essais précédents. Le reste de l'appareil comprend :

Eau condensée

- A Un tube en U de forme spéciale en pyrex pour recueillir l'eau condensée et éventuellement des vapeurs d'huile.
Ce tube n'est pas refroidi.
- B Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
- C Un tube à boule contenant de la ponce phosphorique (anhydre).
- D Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.

Acide carbonique

- E Un tube en U à robinet contenant de l'hydrate de chaux granulé.
- F Un tube en U à robinet contenant de l'hydrate de chaux granulé.
- G Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique pour arrêter le cas échéant les traces d'eau de l'hydrate de chaux.
- H Un tube à boule contenant de la ponce phosphorique pour arrêter H^2O du tube suivant en cas de refoulement.
- I Four électrique à tube contenant un tube en quartz garni d'oxyde de cuivre fraîchement chauffé pour décomposition des carbures légers et combustion de l'hydrogène, s'il y en a.

Eau de l'hydrogène
libre ou des
carbures

- J Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
- K Un tube à boule contenant de la ponce phosphorique

- Acide carbonique
provenant du C
des carbures
- L Un tube en U à robinet contenant de l'hydrate de chaux granulé.
 - M Un tube en U à robinet contenant de l'hydrate de chaux granulé.
 - N Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique pour retenue de l'eau de l'hydrate de chaux.
 - O Un tube à boule à ponce phosphorique pour éviter la rentrée de l'humidité de l'atmosphère en cas de refoulement.

Résultats

Essai 3. — Sur 33 gr. 194 d'huile B séchée au préalable 4 heures à 125° par barbotage d'azote sec. Chauffage à 125° durant six heures avec barbotage d'oxygène.

Essai 4. — Sur 33 gr. 189 d'huile ayant subi l'essai 3. Chauffage 6 heures à 125° avec barbotage d'oxygène.

Résultats

	Essai 3	Essai 4
Huile B	desséchée	provenant de l'essai 3
Poids d'huile après essai ..	33,194	33,189
Poids d'huile après essai ..	33,189	33,196
Différence	— 0,0052	+ 0,007

Eau condensée	$\left\{ \begin{array}{l} \text{tube A} + 0,0050 \\ \text{tube B} + 0,0401 \\ \text{tube C} + 0,0065 \\ \text{tube D} + 0,0003 \end{array} \right\} + 0,0520$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,0020 \\ + 0,0290 \\ + 0,0093 \\ + 0,0030 \end{array} \right\} + 0,0433$
Acide carbonique	$\left\{ \begin{array}{l} \text{tube E} + 0,0385 \\ \text{tube F} + 0,0090 \\ \text{tube G} + 0,0005 \\ \text{tube H} + 0,0000 \end{array} \right\} + 0,048$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,0063 \\ + 0,0020 \\ + 0,0000 \\ + 00 \end{array} \right\} + 0,0083$
Eau formée par combust.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{tube J} + 0,0257 \\ \text{tube K} + 0,0005 \end{array} \right\} + 0,0262$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,0145 \\ + 0,0055 \end{array} \right\} + 0,020$
Acide carbonique par combustion	$\left\{ \begin{array}{l} \text{tube L} + 0,0175 \\ \text{tube M} + 0,0078 \\ \text{tube N} + 0,0000 \end{array} \right\} + 0,0253$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,0150 \\ + 0,0094 \\ + 0,0008 \end{array} \right\} + 0,0252$
garde	$\text{tube O} + 0,004$	$+ 0,007$

Les essais ont été poursuivis sur un carbure type, le tétrahydruure de naphtaline qu'il était facile de se procurer à l'état pur.

L'appareillage précédent a été augmenté dans le but de se rendre compte si outre l'eau, l'acide carbonique et les carbures éliminés lors de l'oxydation des huiles de transformateur, il ne se produisait pas également des acides volatils.

La première partie de l'appareil, producteur d'oxygène, tubes purificateurs d'oxygène, tube de Maquenne contenant le tétrahydruure de naphtaline mis en chauffage, était identi-

que au dispositif des essais précédents. Le reste de l'appareillage comprenait :

Eau condensée	A	Un tube en U de forme spéciale en pyrex pour recueillir l'eau condensée et éventuellement les vapeurs d'huile. Ce tube n'était pas refroidi.
	B	Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
	C	Un tube à boule contenant de la ponce phosphorique (anhydre).
Acides volatils	D	Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique pour absorption de la vapeur d'eau émise par le tube suivant.
	E	Un tube laveur de Mohr contenant 10 cc.
	N	d'une solution titrée $\frac{1}{5}$ de carbonate de soude.
	5	
Acide carbonique	F	Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
	G	Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
	H	Un tube à boule contenant de la ponce phosphorique.
	I	Un tube en U à robinet contenant de la chaux sodée fraîchement préparée.
	J	Un tube en U à robinet contenant de l'hydrate de chaux granulé.
	K	Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
	L	Un four électrique à tube contenant un tube en quartz garni d'oxyde de cuivre fraîchement chauffé, destiné à décomposer les carbures gazeux et brûler l'hydrogène.

Eau des carbures ou d'hydrogène	M	Un tube en U à robinet contenant de la ponce sulfurique.
	N	Un tube à boule contenant de la ponce phosphorique.
	O	Un tube en U à robinet contenant de la chaux sodée.
	P	Un tube en U à robinet contenant de l'hydrate de chaux granulé.
Acide carbonique provenant des carbures	Q	Un tube à boule à ponce phosphorique pour arrêter éventuellement les traces d'eau de l'hydrate de chaux.
	R	Un tube en U contenant de la ponce sulfurique pour arrêter l'humidité de l'air en cas de refoulement.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Tétrahydrure de naphthaline préalablement chauffé 5 h. à 125° pour dessiccation

Poids de tétrahydrure AP	1 ^{er} essai (6 h.)	2 ^e essai (6 h.)	3 ^e essai (8 h.)	4 ^e essai (8 h.)
Différence	31,488 31,350 + 0,1862	31,350 31,4935 + 0,1585	31,4935 31,5940 + 0,1005	31,5940 31,7850 + 0,1910
Eau condensée	tube A + 0,267 B + 0,128 C + 0,009	+ 0,404	+ 0,225	+ 0,1755
Acides volatils	tube D + 0,0010 E - 0,0585 F + 0,0720 G + 0,0245 H + 0,0035	+ 0,0425	+ 0,0333	+ 0,1245 + 0,1350 + 0,0027
Acide carbonique	tube I + 0,0132 J + 0,0000	+ 0,0132 + 0,0557	+ 0,0142 + 0,0475	+ 0,0303
Eau des carbures ou d'hydrogène	tube K + 0,0020 M + 0,0235 N + 0,0055	+ 0,0310	+ 0,0005 + 0,0105 + 0,0030	+ 0,0517 + 0,0025
Acide carbonique provenant des carbures	tube O + 0,0075 P + 0,0045 Q + 0,0025	+ 0,0145	+ 0,0058 + 0,0005 + 0,0007	+ 0,0110 + 0,0025 + 0,0002

Le dosage du carbonate de soude $\frac{N}{10}$ tube E effectué avec SO^4H^2 $\frac{N}{10}$ et phénacétoline comme indicateur n'a pas accusé trace d'acide ayant déplacé CO^2 . La plus value de poids trouvée pour les tubes D E F G H provient donc d'une fixation de CO^2 formant un bicarbonate. Les valeurs trouvées doivent donc être reportées sur les tubes I et J formant ainsi un total souligné que nous indiquons en regard de J.

Si nous reprenons les résultats exposés ci-avant et que nous calculions les poids correspondant de C et de H pesés en CO^2 ou H^2O avant et après le tube de combustion et que nous les ajoutons au poids des carbures soumis à l'oxydation, nous trouvons :

Huile de transformateur Tétrahydruce de naphtaline

Essai	1	2	3	4		1	2	3	4
-------	---	---	---	---	--	---	---	---	---

Poids de H et de C déduits des valeurs de H^2O et CO^2 trouvées à la sortie du tube d'huile et avant le tube de combustion.

HAV	0,0055	0,0027	0,0058	0,048	0,0449	0,025	0,0195	0,0291
CAV	0,0139	0,0046	0,0131	0,0022	0,0152	0,0129	0,0082	0,0147

Poids de H et de C déduits des valeurs de H^2O et CO^2 trouvées à la sortie du tube de combustion.

HAP	»	»	0,0029	0,0022	0,0034	0,0044	0,0015	0,0010
CAP	»	»	0,0068	0,0068	0,0039	0,0030	0,0019	0,0037

Variation du poids du carbure pendant l'essai.

» » + 0,0236 + 0,0230 + 0,2536 + 0,2033 + 0,1311 + 0,2395

L'examen de ces résultats montre :

1° Qu'il y a oxydation de la molécule et décomposition de celle-ci car un cracking seul peut expliquer le départ de carbures déterminé par le CO^2 trouvé après le tube à combustion.

2° Que le rapport C^{AP} et H^{AP} n'est pas stable, mais en perpétuelle variation, que ce rapport C^{AP} et H^{AP} ne satisfait pas à la forme d'un carbure et permet de conclure que de l'hydrogène se dégage. Cet hydrogène provient vraisemblablement des CH_2 de la molécule.

Pour l'instant avec ces seuls dosages et la méthode suivie, il n'est pas possible d'établir de relations entre l'oxygène fixé sur le carbure et l'hydrogène éliminé sous forme d'eau pas plus qu'avec la partie de la molécule qui se décompose pour former du CO^2 , de l'hydrogène et des carbures.

C) Vulnérabilité des carbures

Les résultats exposés ci-avant au cours de cette étude montrent que si certains carbures ne sont pas ou très peu susceptibles de donner des dépôts, par contre d'autres faisant partie des carbures benzéniques, benzéniques à chaîne, cycliques saturés, cycliques à chaîne ou naphténiqes ont un groupement moléculaire très susceptible à l'oxydation.

Pour essayer de déterminer quelles sont parmi ces sé-

ries celles qui sont capables de fixer de l'oxygène, nous avons pris une série de carbures types et nous les avons soumis à une épreuve d'oxydation dans les conditions suivantes : Les corps à étudier sont placés dans un matras dont le bouchon est percé de deux trous. L'un livre passage à un tube capillaire plongeant jusqu'au fond du matras et par lequel arrive de l'oxygène pur et sec. L'autre porte un tube abducteur, relié à un réfrigérant à reflux, ce tube permet l'échappement de l'oxygène et la condensation des vapeurs du carbure souvent volatil. On chauffe 25 heures au minimum à une température voisine du point d'ébullition.

Les carbures soumis à cet essai sont : benzène, naphthalène, cyclohexane, méthylcyclohexane, cyclohexène, méthylcyclohexène, cinnamène, fluorène, camphène, acénaphène, décahydrure de naphthaline, tétrahydrure de naphthaline.

Nous exposons pour chaque corps les résultats obtenus :

Benzène. — Le benzène chauffé 25 heures à l'ébullition n'a rien donné. Le liquide est resté incolore et son point d'ébullition n'a pas changé.

Naphtalène. — Le naphthalène chauffé à 125° pendant 25 heures n'a pas changé de couleur.

Cyclohexane. — 50 gr. ont été chauffés 25 heures à 75-80°. Le liquide n'a pas changé de teinte. Soumis à la distillation tout a passé à 81° environ.

Méthylcyclohexane. — Le méthylcyclohexane chauffé

35 heures à 90-95° n'a pas changé de teinte. Soumis à la distillation il a passé entièrement (entre 100 et 101°).

Cyclohexène. — Le cyclohexène chauffé à 85° a accusé un changement de teinte. Ce corps qui distillait à 83-84° avant oxydation a donné après épreuve :

de 83 à 84° : du cyclohexène;

de 84° à 110° : rien;

de 110° à 165° : un distillat jaune clair à odeur de cyclohexène;

de 170 à 200° : un distillat jaune brun à odeur de cyclohexène.

A 200°, plus rien ne distille et il reste dans le ballon un goudron brun foncé qui est extrait au sulfure de carbone. Ce corps séché à l'étuve à 100° à l'odeur du géraniol. Repris par l'éther de pétrole, il donne un produit soluble et un insoluble, tous deux de teinte brun clair et à odeur de géraniol. Chauffé à 150° pendant quinze heures, ce corps s'épaissit, s'oxyde encore, perd son odeur et donne un corps brun rouge ayant les réactions des peroxydes.

Méthylcyclohexène. — Après chauffage durant 25 heures, l'oxydation donne un produit brun clair. La distillation de la masse donne des produits normaux à 102° et anormaux à 122-130° où tout distille donnant un liquide brun rouge.

Cinnamène. — Le Cinnamène chauffé à 130° donne rapidement par polymérisation du métastyrol. Celui-ci chauffé

à 300°, fond, distille lentement et redonne le cinnamène. On a obtenu ainsi une masse difficilement fusible noire. Après maintien à 300° pour distiller tout ce qui pouvait partir à cette température, nous avons repris la masse par le tétrachlorure de carbone. A la solution noire obtenue, on a ajouté de l'acide acétique cristallisable miscible, le cinnamène reste en solution, le corps noir précipite par addition d'eau. Après lavage, épuisement au tétrachlorure, évaporation, nous avons obtenu un produit noir ayant les réactions des peroxydes. L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

$$C = 54,4 \quad H = 5,77 \quad O = 39,83$$

Fluorène. — Le fluorène après 35 heures de chauffage à 150° passe progressivement du blanc au rouge noir. La masse distillée ensuite a donné à 295° son fluorène en même temps que le reliquat s'épaississait et devenait de plus en plus coloré. Ce résidu après chauffage en bain d'huile à 310° pour achever le départ du fluorène a été repris par l'alcool amylique chaud et soumis à des cristallisations fractionnées pour éliminer les traces de fluorène (qui était le plus soluble). La cristallisation finale reprise par le chloroforme a été séparée en deux constituants, l'un soluble en brun rouge dans le chloroforme, l'autre insoluble noir. La solution chloroformique abandonne par évaporation un produit cassant de poids moléculaire 162 ayant les réactions des peroxydes.

L'analyse élémentaire effectuée sur les deux corps a donné :

Corps soluble CHCl_3 : C = 53,5 % H = 5,8 % O = 40,7

Corps insoluble CHCl_3 C = 62,7 % H = 8,2 % O = 29,1

Le premier rapporté en molécule donne $\text{C}^{1,775} \text{O}^1 \text{H}^{2,28}$ et en multipliant par 4 $\text{C}^{7,02} \text{O}^4 \text{H}^{9,12}$ donnant un poids moléculaire approché de celui trouvé expérimentalement.

Pour le corps insoluble, la faible quantité obtenue n'a pas permis d'en déterminer le poids moléculaire.

Camphène. — Le camphène chauffé à 160° pendant 45 heures s'est oxydé. Le mélange distillé jusqu'à 190° (point d'ébullition du camphène 160°) a laissé un résidu visqueux, brun rouge, non cristallisable, soluble dans l'alcool, et ayant l'odeur du pinène. Ce corps décolore l'indigo, libère l'iode de l'iodure de potassium, il a donc les réactions des peroxydes.

Acénaphène. — L'acénaphène chauffé à 150° avec borbottage d'oxygène et en prenant des précautions pour la sublimation s'altère rapidement et donne une masse brune qui, reprise par l'éther sulfurique abandonne un dépôt noir par précipitation par l'éther de pétrole en excès. Ce dépôt a les réactions des peroxydes.

Décahydrure de naphthaline. — Le décahydrure de naphthaline chauffé 25 heures donne un produit brun foncé précipitable par l'éther de pétrole.

Tétrahydrure de naphthaline. — Le tétrahydrure de naphthaline chauffé à 150° s'oxyde d'abord assez lentement. Il passe du blanc au jaune pour devenir finalement rouge brun. Un

essai effectué sur un litre de produit chauffé à 150° avec barbotage d'air sec et en présence de cuivre a fourni après 60 heures de chauffage un liquide rouge brun qui a été distillé presque à siccité. La masse restante a été dissoute dans l'éther sulfurique et le dépôt précipité par un grand excès d'éther de pétrole. Après plusieurs traitements, dissolutions, précipitations, on a obtenu un produit qui, séché à 100° a l'aspect du bitume de Judée et a donné les réactions des peroxydes.

Ce dépôt a accusé un poids moléculaire de 197 par ébullioscopie dans le benzène.

A l'analyse, il a donné :

C	62,4 %
H	5,3 %
O	32,3 %

soit rapporté en molécules : $C^{2,58} H^{2,6} O^1$.

Pour obtenir un poids moléculaire voisin de 197 en multipliant par 4 on a $C^{10,3} H^{10,4} O^4$.

Ce dépôt de tétrahydure de naphtaline bromé en milieu chloroforme a pu fixer pour 1 gr. 57 de matière 1 gr. 592 de brome soit rapporté en molécules 2 brome pour 1 molécule de dépôt.

Comme, par un dosage précédent on a vu que ce br. se fixe en déplaçant 1 H. Ce br. se place donc sur une partie saturée de la molécule et celle-ci ne doit pas posséder de liaison double ou triple.

Ce tétrahydure de naphtaline oxydé par un courant

d'oxygène en présence de cuivre et de potasse ne brunit pas, mais donne une boue noirâtre, qui, reprise par l'acide acétique, donne un précipité brun clair, insoluble dans des solvants usuels, soluble dans la potasse. Ce précipité bien lavé à l'anhydride acétique devient blanc. La faible quantité que nous avons pu en obtenir n'a pas permis de l'identifier; toutefois, on peut présumer que nous sommes en présence d'un état intermédiaire, immobilisé ou décomposé par la potasse vraisemblablement sous forme d'un acide gras, se rapprochant de celui qui forme les éthers cellulosiques. Le tétrahydrure tout comme l'huile en cours d'oxydation libre de l'acide. Son dépôt acide lavé à l'éther de pétrole reste acide, mais devient neutre par lavage à l'alcool.

Il semble donc que le tétrahydrure subit les mêmes réactions d'oxydation que l'huile, ce qui permet de les rapprocher dans leurs conclusions.

Ce dépôt distillé en présence de zinc dans un courant d'hydrogène a laissé dégager de l'eau et un liquide non miscible à l'eau, les quelques gouttes que nous avons pu recueillir n'ont pu être purifiées. L'indice de réfraction était 1.572. Le col du ballon était tapissé d'aiguilles de naphthaline prouvant bien (présence de naphthaline et d'hydro-naphthalène) que la molécule de tétranaphthalène n'est pas attaquée dans sa constitution intime.

Sur les 12 carbures ci-dessus que nous venons de soumettre à une oxydation lente par l'oxygène libre (benzène,

naphtalène, cyclohexane, méthylcyclohexane) se sont montrés réfractaires à cette oxydation tandis que les 8 autres (cyclohexène, méthylcyclohexène, cinnamène, fluorène, camphène, acénaphène, décahydrure et tétrahydrure de naphtaline) sont entrés plus ou moins rapidement en combinaison avec l'oxygène et ont donné un dépôt formé en majeure partie de corps à réaction de peroxydes.

Si nous examinons les formules développées de ces douze carbures (schéma ci-après) nous voyons immédiatement que :

1° La liaison double $\text{CH} = \text{CH}$ n'est pas le siège de la réaction et que tout corps exactement saturé ou ayant une ramification latérale saturée n'est pas forcément réfractaire à l'oxydation engendrant le dépôt.

2° Les carbures ayant donné du dépôt, sont des carbures à noyau aromatique, qui tous possèdent un CH^2 relié : soit directement à un CH par une double liaison (cinnamène), soit indirectement à un CH par l'intermédiaire d'un carbone (méthylcyclohexène, fluorène, tétrahydrure de naphtaline, acénaphène), soit indirectement à un CH par l'intermédiaire d'un CH (camphène, cyclohexène, décahydrure de naphtaline).

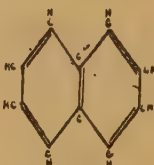
3° Plus le corps contient d'hydrogène plus il est facile à oxyder.

4° La constitution intime du carbure n'est pas touchée par l'oxydation.

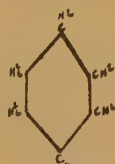
Etude l'oxydation de quelques carbures



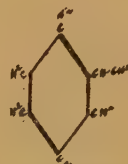
Benzène



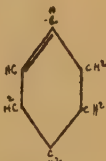
Naphthalène



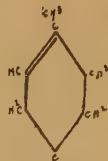
Cyclohexane



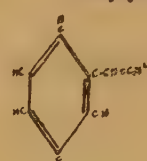
Méthylcyclohexane



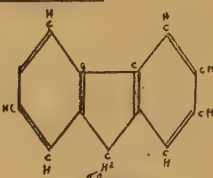
Cyclohexène



Méthylcyclohexène



Cinnamène

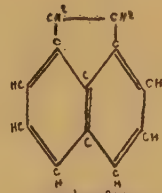


Fluorène

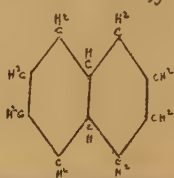


Camphène

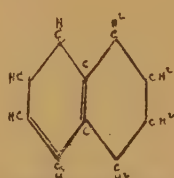
Les carbures soulignés s'oxydent en chauffant
en présence d'air ou d'oxygène



Acénaphthène



Décahydronaphtalène



Tétrahydronaphtalène

Conclusions

De l'ensemble de cette étude, on tire les déductions ci-après :

1° L'oxygène est le facteur nécessaire de formation des dépôts;

2° Les huiles pour transformateurs susceptibles de s'oxyder pour fournir des dépôts contiennent principalement des carbures non saturés benzéniques, naphténiques et terpéniques;

3° Le siège de la réaction d'oxydation est un CH^2 relié soit directement à un CH par une double liaison, soit indirectement à un CH par une liaison intermédiaire C ou CH .

4° Le dépôt est un composé de peroxyde, peracide et acide;

5° La formation du dépôt provient d'une oxydation de la molécule et est accompagnée d'une formation importante d'eau et d'un dégagement d'acide carbonique, de carbures gazeux et d'hydrogène;

6° Le cuivre est le métal catalyseur le plus énergique que nous ayons trouvé de la réaction oxydante;

7° Les tensions superficielles, poids moléculaires, indi-

ces de réfraction, les viscosités, températures d'inflammation n'ont pas de rapport simple avec les pourcentages de dépôt des huiles;

8° Le carbone, le dépôt en suspension dans une huile sont des accélérateurs de la formation du dépôt;

9° La rigidité électrique des huiles filtrées est fonction de leur teneur en eau;

10° La cellulose immergée dans une huile est profondément altérée pendant la période de formation du dépôt;

Au point de vue pratique intéressant les industriels on en déduit également que pour conserver le plus longtemps possible à une huile ses qualités il y a intérêt :

A) A ne pas mélanger une huile usagée avec une huile neuve;

B) A étamer tous les conducteurs cuivre en contact avec l'huile ou les vapeurs d'huile;

C) A sécher les huiles par centrifugation et vide ou à défaut de vide par un barbotage de gaz inerte desséché. Le séchage par chauffage à 110° à l'aide de résistance ne devrait jamais être employé;

D) A ne pas employer de matières cellulosiques non vernies pour l'assemblage des conducteurs. La résistance mécanique de ces matières pouvant descendre de $\frac{4}{5}$ dans les huiles neuves;

E) A adopter définitivement pour les transformateurs la

fermeture étanche, soit avec gaz inerte sur l'huile, soit mieux avec remplissage complet. Dans l'un ou l'autre cas employer un conservateur d'huile relié avec l'huile de la partie inférieure du transformateur et en contact avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un absorbeur d'humidité;

F) A procéder périodiquement au soutirage de l'huile de la partie inférieure du transformateur (partie la plus chargée en eau) et au filtrage et séchage de l'huile en service.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Etudes des Colloïdes

Vu et approuvé

Caen, le 20 Février 1931

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

BLANC.

Vu et permis d'imprimer

Caen, le 21 Février 1931

Le Recteur,

MAIGRON.

